Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden 20./21. Juni 1941
Thema: Struktur kolloider Systeme
Postverlagsort Dresden
BAND 94 MÄRZ 1941 HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Dr. H. Lüppo-Cramer zum 70. Geburtstag (mit 1 Porträt) 257

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Hüttig, G. F. (Prag), Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik. II. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind 258

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Direktor: Prof. Dr. E. Manegold).

Manegold, E., und W. Petzoldt (Dresden), Über Kunststoffe, $I/_1$. Die Reaktionswärme von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehydgemischen (mit 6 Abb.) 284

Aus dem Chem. Laboratorium der Reichsforschungsanstalt f. Seidenbau in Celle, Hannover (Dir.: Prof. Dr. A. Koch).

Scheele, W., L. Steinke und I. Avisiers (Celle, Hannover), Die Viskositätsverhältnisse in den konzentrierteren Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd (mit 6 Abb.) 294

Haller, R. (Riehen, Basel, Schweiz), Über hydrokolloide Zellulose und Zellulosehydrosole 310

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Takei, M., und H. Erbring (Leipzig), Dielektrische Untersuchungen an Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln (mit 3 Abb.) 312

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Angelescu, E., und T. Manolescu (Bukarest, Rumänien), Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VI. Die Viskosität von Na- und K-Stearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole (mit 9 Abb.) 319

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Elöd, E., Th. Schachowskoy und H. Pfeifer (z. Z. Heidelberg), Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Cr-III durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen. (Zur Theorie der mineralischen Gerbung) (mit 8 Abb.) 328

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Elöd, E., Th. Schachowskoy und Th. de Chezaulx Meyer (z. Z. Heidelberg), Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart von einigen polaren bzw. ionogenen Gruppen. (Zur Theorie der mineralischen Gerbung) (mit 18 Abb.) . . 333

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. A. Thiel).

Thiel, A. (Marburg), Osmotischer Druck und Membranwirkung 348

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Chemischen Institut der König-Alexander-Universität, Ljubljana (Laibach) (Jugoslawien).

Samec, M. (unter teilweiser Mitarbeit von C. Nučič und V. Pirkmaier) (Ljubljana [Laibach] Jugoslawien), Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung (mit 10 Abb.) 350

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

I. Grenzschichtforschung 359
II. Film- und Fadenforschung 359
III. Kolloidforschung 359
IV. Methoden, Apparate und Analyse 361
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 363
VI. Biochemie und Medizin 363
VII. Technische Kolloidforschung 375

Bücherbesprechungen:

Ulich, H., Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Unter Mitarbeit von Dr. habil. K. Cruse. 2., veränderte und ergänzte Auflage 378

Smith-D'Ans, Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. 8. Aufl. Bearbeitet von Dr.-Ing. J. D'Ans - Berlin . . . 378
Leipert, Th., und J. Matula, Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner 378
Langenbeck, W., Lehrbuch der organischen Chemie. 2., verbesserte und ergänzte Auflage 379
Ziegelmayer, W., und E. Merres, Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Pflege und Lagerung . . . 379

Patent-Teil

Krczil, Dr.-Ing. F. (Aussig/Elbe), Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, I. (mit 3 Abb.) 379

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Hedvall, J. A., P. Wallgren und S. Månsson, Über einen strukturempfindlichen photochemischen Effekt an Kadmiumjodid.

Brieghel-Müller, A., Über Filtrationsuntersuchungen, II.

Kruyt, H. R., und I. G. Vogel, Über das Goldsol. II. Kettenbildung im elektrischen Wechselstromfelde.

Witzmann, H., Theoretische Grundlagen der Filtration unter besonderer Berücksichtigung der Aerosolfiltration.

Elöd, E., H. Nowotny und H. Zahn, Über den Aufbau der Wolle und deren Reaktionsfähigkeit.

Katsurai, T., und T. Kita, Über den Einfluß der Autoklavbehandlung auf den Zustand der Hydroxyde von Beryllium, Magnesium und Aluminium.

Schmieder, F., Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten.

Karaoglanov, Z., Chemische Reaktionen in sehr verdünnten wässerigen Lösungen.

Scheele, W., L. Steinke und I. Avisiers, Die Temperaturfunktion der Viskosität am Beispiel der Lösungen von Anilin-Formaldehydharzen in Kresol.

Manegold, E., und W. Petzold, Über Kunststoffe II/1. Die elektrische Leitfähigkeit während der Reaktion von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehydgemischen.

Junker, E., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Beitrag zur Dispersitätschemie des Lignins.

Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, II.

Meyer, K. H., Viskosität und Molekulargewicht bei Kettenpolymeren.

Müller, H. O., und E. Ruska, Ein Übermikroskop für 200 kV Strahlspannung.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Mühlberg, G., Beiträge zur Kenntnis des Korrosionsschutzes durch Anstrichfilme.

Berg, S., Untersuchungen über Teilchengrößen-Verteilung.

Votteler, H., Glanzbestimmung als Kriterium für den Ablauf einer Filmbildung von Harzen und harzartigen Stoffen (Nitrozellulose).

Snellmann und Björnståhl, Einige Untersuchungen über Strömungsdoppelbrechung, I.

Snellmann und Säverborn, Strömungsdoppelbrechungen bei einigen Pektinen, II.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatl. Jedes Heft ist etwa 6–8 Bogen stark: ca. 25 Bogen = ca. 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

94. Band März 1941 Heft 3

Dr. H. Lüppo-Cramer zum 70. Geburtstag.

Daß auch die Photographie zu den Gebieten angewandter Physik und Chemie gehört, in denen uns kolloidchemische Erscheinungen auf Schritt und Tritt begegnen, wurde um die Jahrhundertwende erkannt, von niemand aber klarer als von Lüppo-Cramer. In einer ungewöhnlich großen Zahl, in der Tat in über 800 Abhandlungen und Artikeln, fast stets experimentellen Charakters, hat Lüppo-Cramer diese mannigfaltigen Beziehungen zwischen Kolloidchemie und Photographie mit bewundernswerter Konsequenz und von den verschiedensten Gesichtswinkeln aus etwa vier Jahrzehnte lang bearbeitet. Es war Lüppo-Cramer, der vor mehr als 30 Jahren die Arbeiten von Carey Lea über das kolloide Silber und die Photohaloide gleichsam neu entdeckte und uns wieder vor Augen führte. Die heute allgemeine Erkenntnis, daß es sich bei den Photohaloiden um Adsorptionsverbindungen zwischen Silberhalogeniden und kolloidem Silber variabler Teilchengröße handelt, ist in erster Linie Lüppo-Cramers wissenschaftliches Verdienst.

Es gibt kaum eine Erscheinungsgruppe in der ungewöhnlich großen Phänomenologie der photographischen Erscheinungen, die Lüppo-Cramer nicht von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus analysiert und weiter geklärt hätte. Es seien als Stichworte genannt: Keimbildung, Keimbloßlegung, Reifung, Entwicklungsbeschleunigung und -verzögerung, Sensibilisierung und Desensibilisierung, Solarisation, Schleierbildung, Schutzwirkung von Farbstoffen, Zerstäubung, Ausflockung, Gerbung usw. Ein Gebiet, auf dem Lüppo-Cramer auch weltbekannte praktische Erfolge hatte, ist das Gebiet der Hellsicht-Entwicklung durch Anwendung bestimmter Farbstoffe.

Der Kolloid-Zeitschrift ist Lüppo-Cramer seit ihrem ersten Bande ein getreuer und unermüdlicher Mitarbeiter gewesen, und seine vorläufig letzte Arbeit erschien im Januar-Heft dieses Jahres. Der Kolloid-Gesellschaft gehört Lüppo-Cramer ebenfalls seit ihrer Begründung an. Im Auslande ebenso wie im Inlande gibt es heute keine größere Autorität für alle die verschiedenen Zusammenhänge zwischen kolloidchemischen und photographischen Erscheinungen als Lüppo-Cramer. Er ist der repräsentative Vertreter dieses Forschungszweiges der angewandten Kolloidchemie.

Die Kolloidchemie, die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Gesellschaft danken Dr. Lüppo-Cramer für seine unermüdliche Arbeit und wünschen ihm aufrichtig weitere schaffensfreudige Jahre. Wo. O.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule, Prag.

Die chemischen Reaktionsarten und deren Systematik.

II. Zusammenfassende Mitteilung über den Verlauf chemischer Vorgänge, an denen feste Stoffe beteiligt sind.*)

Von Gustav F. Hüttig (Prag). (Eingegangen am 1. Februar 1941)

Zwei Umstände sind es, welche über die große Anzahl der dem Chemiker begegnenden Reaktionstypen hinwegtäuschen können oder zumindest eine umfassende Systematik entbehrlich scheinen lassen. Da ist zunächst einmal die Tatsache, daß die Lehr- und Handbücher der physikalischen Chemie vorwiegend nur die einfacheren Reaktionstypen, für welche ein klarer und unverwickelter theoretischer Unterbau vorliegt, behandeln und daß auch die Lehrbücher der speziellen anorganischen Chemie aus leicht verständlichen pädagogischen Gründen einen ähnlichen Grundsatz befolgen. Hierzu tritt der weitere Umstand, daß der dank der Lebensarbeit von Bodenstein sehr gut untersuchte Reaktionstypus, nämlich derjenige, an welchem nur gasförmige Stoffe beteiligt sind, meist zwar sehr verwickelte Vorgänge darstellt, welche sich aber immer als Aufeinanderfolge einiger weniger einfacher „Urreaktionen" beschreiben lassen. Solche Urreaktionen sind gewissermaßen die Bausteine des Gesamtverlaufs der Reaktion; sie sind miteinander so verkoppelt, daß immer die Reaktionsprodukte der einen Urreaktion ganz oder teilweise die Ausgangsprodukte der nachfolgenden Urreaktionen ergeben, bis schließlich auf dem Wege über solche Folge- und Nebenreaktionen das Endprodukt entsteht. Eine anschauliche schematische Darstellung solcher Vorgänge gibt Schwab (19) (S. 7f.). Die Mengen, welche in der Zeiteinheit von einer solchen Urreaktion umgesetzt werden, sind zwar abhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher die vorgeschalteten Urreaktionen die umzusetzenden Ausgangsprodukte liefern, die Qualität der Urreaktion selbst, also vor allem auch die sie kennzeichnenden Konstanten, bleiben hiervon unbeeinflußt. Die Systematik der Urreaktionen läuft auf die Beschreibung und Ordnung einiger weniger Typen heraus; die Systematik der Gesamtreaktionen stellt die zusammengesetzten Typen dar, zu welchen sich die Urtypen untereinander verkoppeln können. Es verlockt nun anzunehmen, daß eine solche formal einfache Systematik auch auf Reaktionen anwendbar ist, an welchen feste und flüssige Stoffe beteiligt sind. Eine solche Annahme ist aber unzutreffend. Dank der wesentlich dichteren Lagerung der Moleküle, Atome, Ionen und Elektronen, finden hier die Vorgänge in einem Materiefeld etwa im Sinne von Hund (154) statt, was bereits für den Gesamtverlauf der Vorgänge eine viel größere Mannigfaltigkeit von Typen bedingt. Andererseits können hier manche Teilreaktionen (Urreaktionen) Zwischenprodukte liefern, welche von den nachfolgenden Teilreaktionen nur langsam umgewandelt werden, so daß sich hier — im Gegensatz zu den Vorgängen zwischen ausschließlich gasförmigen Bestandteilen — häufig langlebige, präparativ gut erfaßbare Zwischenzustände ergeben, welche den Chemiker unmittelbarer angehen als die fast niemals greifbaren kurzlebigen Zwischenzustände der Gasreaktionen.

Mit den Fragen nach einer allgemeinen Systematik der chemischen Reaktionstypen haben sich die letzten Jahre nur wenige befaßt. Sieht man von der Aufstellung von Systemen ab, welche sich nur auf chemische Teilgebiete beziehen, wie etwa diejenigen von Blumenthal (96) (Reaktionen, welche zwischen festen und gasförmigen Phasen auftreten können), Schwab (19) (S. 135), Einteilung der heterogenen Katalysen je nach dem Aggregatszustand der aneinander grenzenden Phasen, Balandin (34, 70), Gopstein (95) (natürliche Klassifikation katalytischer Reaktionen in der organischen Chemie) u. a., so bleibt als wirklich beachtliche wissenschaftliche Systematik die auf den Vorschlägen von Roginski sich gründende Einteilung der Reaktionstypen von Garner (144) übrig. Garner unterscheidet zunächst vier Hauptgruppen von Reaktionstypen: a) solche bei welchen weder eine Zerstörung noch eine Neubildung eines Kristallgitters stattfindet, wie z. B. bei der Wasserabgabe von Zeolithen; b) Reaktionen mit Bildung eines Gitters wie z. B. aus Gasen oder Flüssigkeiten; c) Reaktionen mit Zerstörung eines Gitters wie z. B. bei dem Zerfall von Jodstickstoff und d) Reaktionen mit Zerstörung der vorhandenen und Bildung neuer Gitter wie z. B. bei der Reaktion $ZnO + Cr_2O_3 \rightarrow ZnCr_2O_4$. Grundsätzlich können wir dieses oberste Einteilungsprinzip bejahen. Zur Ordnung der inner-

*) I. Zusammenfassende Mitteilung: „Historische Grundlagen", Kolloid-Z. **94**, 137 (1941).

halb einer Hauptgruppe vereinigten Reaktionstypen wird dann aber irgendein ganz andersartiges Prinzip notwendig; eine solche Sachlage ist unzweckmäßig und es wird darauf von Garner auch kaum weiter eingegangen. Bei einem solchen System können selbst bezüglich der Hauptgruppen nur solche Reaktionen eingeordnet werden, wenn bestimmte Angaben über die Gitter der Ausgangs- und Endstoffe bekannt sind. Ganz außerhalb dieser Systematik bleiben die Reaktionen, an denen keine festen Stoffe teilnehmen, und keine besondere Berücksichtigung finden die katalysierten Reaktionen. Die Forderung, die chemischen Vorgänge auf Grund gemeinsamer Merkmale in Reaktionstypen einzuteilen und diese Typen zu einem chemischen System zu ordnen, hat sich am nachhaltigsten auf dem Gebiet der technischen Chemie ergeben. Reaktionen, welche dem gleichen Typus angehören, bedingen auch meist eine übereinstimmende apparative Ausgestaltung im großtechnischen Betriebe. So erscheint die Hoffnung von H. H. Franck (86) berechtigt, daß eine Systematik der Reaktionstypen, wie sie etwa von W. J. Müller (40, 127) und von Hoppmann (87) von technischen Gesichtspunkten aus angebahnt wurde, geeignet ist, „die bisherige Darstellung der chemischen Technik von ihrem rein beschreibenden Bilderbuchcharakter zu befreien und zu einer klaren Erfassung ihres Objektes und zu einer Systematik und Methodenlehre zu kommen". W. J. Müller kennzeichnet die Reaktionsvorgänge nach den Aggregatzuständen, welche in den reagierenden und entstehenden Stoffen vertreten sind. Es können miteinander reagieren fest/fest, fest/flüssig, fest/gasförmig, flüssig/flüssig, flüssig/gasförmig, gasförmig/gasförmig, fest/flüssig/gasförmig. Jede dieser sieben Ausgangskombinationen kann wieder eine von diesen Kombinationen in den Reaktionsprodukten enthalten, so daß insgesamt $7 \times 7 = 49$ Reaktionsklassen resultieren. „Vergleicht man damit die theoretische Bearbeitung der Reaktionskinetik, so sieht man, daß von diesen 49 Reaktionsklassen nur sehr wenige eine ausführliche Behandlung erfahren haben." — Dieses System nimmt keine Rücksicht auf die Anzahl der bei der Reaktion auftretenden festen oder flüssigen Phasen; dies ist sicher für das technische Anwendungsgebiet eine zweckentsprechende Vereinfachung; dort, wo eine allgemeine Grundlage geschaffen werden soll, welche zum Beispiel auch den reaktionskinetischen Ansprüchen genügt, wäre eine solche und auch manche andere Vereinfachung nicht mehr angebracht.

Im nachfolgenden wird versucht, eine umfassendere Systematik aufzustellen und in den späteren Mitteilungen zu benützen, als dies bisher wohl geschehen ist. Es soll jeder chemische Vorgang (in des Wortes weitester Bedeutung) ein Gerüst finden, in welchem er zu gleichartigen Vorgängen eingeordnet werden kann. Hierbei sollen auch solche Vorgänge miteinbezogen werden, welche sich im wesentlichen nur zweidimensional in den Phasengrenzflächen, eindimensional etwa längs Fäden oder Kanten und Rissen oder auch nur an vereinzelten Berührungsstellen fester Körper abspielen [vgl. z. B. die Systematik von Wo. Ostwald (92)]. Es ist von uns (z. B. G. F. Hüttig und E. Herrmann, Kolloid-Z. **92**, 27, 1940, Abschn. 20) und auch von anderen Autoren [z. B. Dervichian (165)] wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die chemischen und physikalischen Vorgänge in den Phasengrenzflächen Analoga zu den besser bekannten chemischen und physikalischen Veränderungen der Kristallgitter sind; entsprechend dem höheren Gehalt an freier Energie, der den in der Oberfläche liegenden Atomen eigen ist, spielen sich diese Vorgänge nur mit einer größeren Affinität ab; in einer Systematik der Reaktionstypen muß die Gleichartigkeit der Gitter- und der Oberflächenvorgänge berücksichtigt werden.

Ferner sind in das System diejenigen Reaktionen aufgenommen, welche in Gegenwart von solchen Körpern stattfinden, die an dem eigentlichen Umsatz nicht teilnehmen; es sind dies die Katalysatoren, oder ein an dem Umsatz nicht mehr teilnehmender Überschuß eines Reaktionspartners, oder das „Medium", innerhalb dessen sich die Reaktion abspielt. Auch hier ist mehrfach darauf hingewiesen worden [z. B. Hüttig (111), Abschn. 8], daß es geradezu zu dem Wesen eines Katalysators gehört, sich unter entsprechend veränderten äußeren Umständen als echter Reaktionspartner an der Reaktion zu beteiligen. Auch hier würde eine völlig getrennte Behandlung der Reaktionen mit und ohne Katalysator eine wichtige Beziehung außer acht lassen.

Bei der Beurteilung der Frage, welcher Reaktionsart eine bestimmte Reaktion angehört, bleiben die Zwischenzustände, deren die betreffende Reaktion fähig ist, unberücksichtigt. Es werden nur die Merkmale herangezogen, welche die Reaktion bei ihrem Beginn und ihrem Ende, also nach Erreichung des thermodynamisch oder praktisch endgültigen Reaktionszieles hat. Zwischen Beginn und Ende der Reaktion liegen die Zustände des Überganges. Zwei Reaktionen, welche der gleichen Reaktionsart ange-

hören, sich aber entsprechend der nachfolgend näher bezeichneten Merkmale in den Zuständen des Überganges unterscheiden, bezeichnen wir als Spielarten der betreffenden Reaktionsart.

Die zur Kennzeichnung der Reaktionsart herangezogenen Merkmale bestehen in der Zahl der „Bestandteile", welche an der Reaktion beteiligt sind, und in der Anzahl der „Zustände", welche am Anfang und zu Ende der Reaktion vorliegen. Wir gebrauchen die Ausdrücke „Bestandteil" und „Zustand" in dem gleichen Sinne wie für die Phasenregel die Ausdrücke „Komponente" und „Phase" Gültigkeit haben. Wir haben aber die letzteren Bezeichnungen deshalb nicht gewählt, weil wir sie gelegentlich in einem erweiterten Sinne anwenden müssen, für welche ihre ursprüngliche der Phasenregel angepaßte Definition nicht mehr zutrifft. Dieser Fall könnte sich bei der Behandlung reiner Oberflächenvorgänge einstellen, ebenso bei der Betrachtung der gleichen Modifikation in verschiedenen Aktivitätsgraden, welche für uns fraglos zwei verschiedene „Zustände" darstellen, von denen es aber zweifelhaft sein könnte, ob sie als zwei Phasen zu zählen sind; so sind für uns ein kalt bearbeitetes Aluminium und ein weiches Aluminium zwei verschiedene Zustände.

Die Verschiedenheit in der Bezeichnung „Komponente", wie sie die Phasenregel und das Massenwirkungsgesetz benützt, und die Bezeichnung „Bestandteil", wie wir sie benützen, tritt am schärfsten bei den homogenen Gleichgewichten in Erscheinung, also bei den Gleichgewichten, wie sie innerhalb von Systemen auftreten, welche nur aus Gasen bzw. nur aus einer Flüssigkeit bzw. Lösung bestehen. Für das Massenwirkungsgesetz ist beispielsweise das Gleichgewicht $H_2 + J_2 \leftrightarrows 2\,HJ$ eine gasförmige Phase mit zwei Komponenten (H und J). Für uns bleibt jede Phase (also auch die obige Gasphase mit ihren möglichen Gleichgewichtsverschiebungen) so lange aus einem einzigen Bestandteil zusammengesetzt, als sich während der Veränderungen nicht die analytische Gesamtzusammensetzung ändert. Eine solche Festsetzung ist notwendig, da sich nur auf diesem Wege eine Übereinstimmung mit der Behandlung der Zustandsänderungen innerhalb fester Stoffe erreichen läßt. Diese Festsetzung greift in die Systematik wenig tief ein und ließe sich nachträglich unschwer abändern. Sobald ein Übertritt in eine andere Phase in einem abgeänderten Mischungsverhältnis eintritt (z. B. Abscheidung von flüssigem Jod im obigen Fall), wird die Zahl der „Komponenten" und „Bestandteile" sofort identisch.

Wir bezeichnen dann zwei Reaktionen als zu der gleichen Reaktionsart gehörend, wenn sie durch die gleiche Anzahl von Bestandteilen gekennzeichnet sind und wenn sie sowohl am Beginn, als auch am Ende ihres Verlaufes die gleiche Anzahl starrer bzw. flüssiger bzw. gasförmiger Zustände aufweisen.

Eine jede Systematik chemischer Reaktionen wird nicht ohne gewisse Vernachlässigungen auskommen. Es kann nur die Frage maßgebend sein, welche Vernachlässigungen man bei der Einreihung einer Reaktion in eine bestimmte Reaktionsart als zulässig betrachtet. Die heutige analytische Chemie vermag überall sämtliche Elemente nachzuweisen; grundsätzlich ist es also immer möglich, irgendwelche kleine Mengen irgendeines beliebigen Elementes für einen unerwarteten Reaktionsablauf verantwortlich zu machen. Nur dort, wo man die von dieser undefinierten Seite kommenden Einflüsse vernachlässigen kann, ist eine Einordnung in ein übersehbares System möglich. Oder eine praktisch nur in der Oberfläche stattfindende Wechselwirkung zwischen den Molekülen zweier Bestandteile wird nur dann zweckentsprechend einzuordnen sein, wenn man eine immer — wenn auch nur in geringfügigem Ausmaße — vorhandene dreidimensioanle Lösung der beiden Bestandteile vernachlässigt. Manche Reaktionsarten sind mit anderen Reaktionsarten durch kontinuierliche Übergangsmöglichkeiten verbunden; es bleibt dann vielfach willkürlich, welcher der beiden Reaktionsarten man eine zwischen beiden liegende Reaktion zuordnet.

Bei der Aufstellung der vorliegenden Systematik war das Bestreben vorhanden, möglichst wenige Reaktionsabläufe außerhalb ihres Rahmens fallen zu lassen. Immerhin ergeben sich auch in dieser Beziehung zwangsläufig Einschränkungen. Der Ablauf aller hier betrachteter Reaktionen ist bei konstant gehaltenen äußeren Umständen — also konstanter Temperatur, Druck, Spannung usw. — gedacht. Eine während des Reaktionsablaufes vorgenommene Änderung dieser Umstände kann eine Veränderung des Reaktionszieles bewirken. Solche „Reaktionen mit einem während ihres Ablaufes veränderten Reaktionsziel" werden zwar häufig verwirklicht, stehen aber vorläufig hier nicht weiter zur Diskussion. Das gleiche gilt im beschränkteren Umfang für solche Reaktionen, bei welchen während ihres Ablaufes der weitere Ablauf, ja vielleicht sogar das Reaktionsziel durch neue Zusätze verändert wurde.

Klasse I: Reaktionsarten mit einem Bestandteil.

Sippe A_I:

Die klassischen Zustandsänderungen.

Reaktionsart 1[1]):

Astarr (Zustand x) → Astarr (Zustand y). — (Modifikationsumwandlungen.)

Spielart a): Modifikationsumwandlungen, in deren Verlaufe zwei Phasen, nämlich diejenige des reagierenden und diejenige des entstehenden Zustandes vorliegen. Ein wesentliches Merkmal ist es also, daß es während der Reaktion zwischen den beiden Modifikationen zur Bildung von Phasengrenzflächen kommt, deren Größe von dem Wert Null über ein Maximum wieder zu dem Wert Null zurückgeht. Im allgemeinen — jedoch nicht notwendigerweise — werden die nach Frank und Wirtz (143) [vgl. auch v. Laue (145), Wirtz (150) u. a.] als Umwandlungen erster Ordnung gekennzeichneten Vorgänge in dieser Reaktionsart ablaufen.

Beispiele: Rhombischer Schwefel → Monokliner Schwefel; γ-Al_2O_3 → α-Al_2O_3; amorphes Al_2O_3 → γ-Al_2O_3; $C_{24}H_{50}$ (Kristallklasse geringer Symmetrie) → $C_{24}H_{50}$ (hexagonal); möglicherweise sind auch manche von J. A. Hedvall beobachteten „Strukturumwandlungen" hierher zu zählen.

Spielart b): Modifikationsumwandlungen, in deren Verlauf die reagierende Modifikation durch ein Kontinuum von Zwischenzuständen in die unter den gegebenen Verhältnissen stabilere Modifikation übergeht. Hier kommt es also nicht zu einer Ausbildung von Phasengrenzflächen zwischen zwei starren Körpern. Entsprechend der Systematik von Frank und Wirtz (143) kann von den Modifikationsumwandlungen zweiter (und höherer) Ordnung ein solcher Verlauf erwartet werden; bei diesen Umwandlungen zweiter Ordnung werden sich bei dem Übergang aus der einen in die andere Modifikation zwar nicht die Eigenschaften erster Ordnung, wie etwa der Energieinhalt (= U) oder das Volumen (= V) sprungweise ändern, wohl aber die Größen dU/dT bzw. dV/dT.

Beispiele: $C_{23}H_{48}$ (Kristallklasse geringer Symmetrie) → $C_{23}H_{48}$ (hexagonal), wobei sich die Interferenzlinien im Röntgenogramm kontinuierlich aus der der reagierenden Modifikation zukommenden Lage in die der entstehenden Modifikation zukommenden Lage verschieben; Ag_2HgJ_4 (hoher Ordnungsgrad) → Ag_2HgJ_4, bei welchem nach Ketelaar die Grundstruktur der Jodionen erhalten bleibt, wohingegen die vorher gittermäßig geordneten Ag-, Hg- und Leerstellen nach der Umwandlung willkürlich untereinander verteilt sind; Umwandlungen des β-Messing mit dem Umwandlungspunkt bei 464°; Rotationsumwandlungen (z. B. bei CH_4); alle Arten von Überschreitungen des Curie-Punktes; der Sprung in der Supraleitung u. a. m.

Es gehören hierher aber auch die Übergänge aus dem gepulverten, verformten, kalt bearbeiteten und sonst in irgendeiner Art aktivierten Zustand in den stabilen grob kristallinen Zustand, also alle Arten von Sinterungen Rekristallisationen, Alterungen und Erholungserscheinungen von Systemen, welche aus einer einzigen Komponente bestehen. Aber auch die entgegengesetzten Vorgänge wie etwa das Zerkleinern, die „Kaltbearbeitung" und Verformung sind hier einzuordnen. Schließlich müssen wir hierher auch diejenigen Vorgänge rechnen, welche beispielsweise auftreten, wenn ein fester Körper von irgendeiner Temperatur auf eine andere konstante Temperatur gebracht wird; man kann natürlich die hierbei auftretenden Veränderungen als rein physikalisch und daher nicht hierher gehörig abtun; aber sie liegen so nahe an einer Umwandlung der „unendlichsten Ordnung", daß kein Grund vorliegt, den noch verbleibenden rein physikalischen Rest außerhalb der Systematik stehen zu lassen.

Für die Vorgänge der Reaktionsart 1 konnte Hedvall an ihren verschiedensten Spielarten zeigen, daß die oft sehr kurzlebigen Zwischenzustände sich durch eine erhöhte Reaktionsbereitschaft und katalytische Wirksamkeit auszeichnen; Hedvallsches Prinzip und dessen Erweiterung zu dem „Prinzip vom schlecht zugeknöpften Rock". Aus der großen diesbezüglichen Literatur seien die folgenden Hinweise herausgegriffen: Hedvall (76, 156), Hedvall und Sjöman (18), Hedvall, Floberg und Pålsson (56), Hedvall, Hedin und Persson (69), Hedvall und Sandford (83), Hedvall und Rosén (114). Ferner einige weitere Schrifttumsangaben zu der vorliegenden Reaktionsart: Volmer (148): Kinetik der Phasenbildung, Eucken (63): Zustandsumwandlungen höherer Art, Thiessen und Stüber (138): Umwandlungen organischer Verbindungen im festen Zustand, Thiessen und Wittstadt (153): Erzwungene und spontane Änderung der molekularen Ordnung im gedehnten Kautschuk, Masing (162): Rekristallisationserscheinungen, Tammann und Müller (82): Übergang von der Sprödigkeit zur Verformbarkeit bei Kristallen,

[1]) Wir wollen im nachfolgenden das Wort Reaktionsart mit RA abkürzen.

Fricke und Wiedmann (158): Übergang von amorphem Fe_2O_3 in α-Fe_2O_3, Cohen (49): Metastabilität der Materie, Lange (71): Stoffliche Umwandlungen und ihre Hemmungen.

Als eine besondere Spielart gehören hierher auch die Zustandsänderungen, welche ein fester Stoff erleidet, wenn der auf ihm lastende Druck oder die Temperatur geändert wird und keine der bisher angeführten Modifikationsumwandlungen vorliegt.

Wir wollen hier und später die amorphen Stoffe zu den starren Phasen einordnen; es soll also als Kriterium für den starren Körper keineswegs irgendein ausreichender Ordnungsgrad, sondern eine ausreichende Gebundenheit der Moleküle an eine ortsfeste Lage gelten.

Wir wollen zwei verschiedene Reaktionsarten, bei welchen die Charakteristik für die reagierenden und entstehenden Stoffe vertauscht ist, welche also gewissermaßen die gleichen Reaktionen jedoch in entgegengesetzter Reaktionsrichtung beinhalten, stets mit einer ungeraden und der darauf folgenden geraden Ziffer nummerieren. Dieses gegenseitige Umkehrungsverhältnis ist nur rein formal durch die Betrachtung der Ausgangs- und Endprodukte gegeben, wohingegen der eigentliche Ablauf meist völlig verschieden gekennzeichnet ist; wenn man also den Ablauf etwa der ungerade bezifferten Reaktionsart filmt, so erhält man keineswegs den Ablauf der darauffolgenden gerade bezifferten Reaktionsart, wenn man diesen Film in umgekehrter Richtung, also von hinten nach vorne laufen läßt. Bei der vorangehend besprochenen Reaktionsart 1 der Sippe A_1 handelt es sich um einen Vorgang, bei welchem die Ausgang- und die Endstellung formal in der gleichen Weise charakterisiert sind — aus einer festen Phase mit einem Bestandteil entsteht wieder eine feste Phase aus dem gleichen Bestandteil. Hier — wie in allen Fällen, wo eine entsprechende Symmetrie besteht — gibt die Umkehrung nicht die Merkmale einer neuen Reaktionsart; in der Bezifferung kommt die auf die Bezeichnung der symmetrischen Vorgänge folgende gerade Bezeichnungsnummer (hier 2) in Wegfall.

RA 3: A starr → A flüssig
(Schmelzvorgänge).

Spielart a): Schmelzvorgänge, in deren Verlauf zwei Phasen, nämlich die noch feste und die bereits flüssige vorliegen. Das Schmelzen kristallisierter Stoffe erfolgt immer nach dieser Reaktionsart, entsprechend einer Umwandlung erster Ordnung. Vielfach charakteristisch ist es (z. B. sehr ausgeprägt bei den Paraffinen), daß vor dem eigentlichen Schmelzen ein „Zustand des Vorschmelzens" durchschritten wird; er zeichnet sich durch eine starke Verringerung des Ordnungsgrades aus; wahrscheinlich ist in diesem Zustand auch eine erhöhte Reaktionsbereitschaft zu erwarten, ohne daß aber bis jetzt diesbezügliche systematische Versuche vorlägen.

Spielart b): Schmelzvorgänge, in deren Verlauf stets nur eine Phase vorliegt; der starre Körper geht über den Zustand eines Erweichens kontinuierlich in eine Flüssigkeit über.

Beispiele: Natrium-meta-phosphat und alle Gläser, die in dieser Beziehung als aus einem Bestandteil zusammengesetzt angesehen werden können.

RA 4: A flüssig → A starr
(Erstarrungsvorgänge).

Spielart a): Erstarrungsvorgänge, in deren Verlaufe zwei Phasen, nämlich die noch flüssige und die bereits feste vorliegen. Im Endeffekt handelt es sich um die der Spielart a) der Raktionsart 3 der Sippe A_I entgegengesetzt gerichtete Reaktion. Ihr Verlauf wird beherrscht von den vielbehandelten Wachstumsgesetzen der aus einer flüssigen Phase sich bildenden Kristalle. Eine Zusammenfassung der derzeitigen Anschauungen gibt Stranski (151).

Spielart b): Erstarrungsvorgänge, in deren Verlaufe stets nur eine Phase vorliegt. Im Endeffekt handelt es sich um die der Spielart b) der RA 3 der Sippe A_I entgegengesetzt gerichtete Reaktion. Im allgemeinen, aber keineswegs notwendigerweise ist das Reaktionsprodukt ein glasiger starrer Körper, der nach der Reaktionsart 1 zu einem Übergang in den kristallisierten Zustand befähigt ist. Bezüglich des Überganges einer Schmelze in den glasigen Zustand und den Feinbau des letzteren besteht ein sehr ausgedehntes Schrifttum, aus dem einigermaßen willkürlich die folgenden Arbeiten genannt sein mögen: Tammann (36), Liesegang (20), Eitel (51), Büssem und Weyl (102), Zachariasen (30), Richards (107), Randall und Rooksby (47), Valenkof und Poray-Koshitz (93), Hüttig und Strotzer (137), ferner Meyer und Pfaff (53):, Zur Kenntnis der Kristallisation von Schmelzen Frenkel (78): Stetigkeit des festen und flüssigen Zustandes. In gewisser Beziehung sind die festen Gläser in Zuständen, deren wichtigste Merkmale einem stabilen Existenzgebiet bei höheren Temperaturen zukommen. Solche „eingefrorene Zustände" stellen weit über den Rahmen der vorliegenden Reaktionsart hinaus eine wichtige Gruppe in den aktiven Zwischenzuständen dar.

Spielart c): wenn die Flüssigkeit in einem fein zerstäubten Zustand zum Erstarren gebracht wird, so resultiert ein feines Pulver, dessen Aktivität auf seinem hohen Dispersitätsgrad, also seiner großen Oberflächenentwicklung beruht. Dies ist das Prinzip eines Verfahrens zur Herstellung feiner Metallpulver für die Zwecke der Sintermetallurgie. In anderen Fällen kann man die Aktivität dieser Zwischenzustände dadurch steigern, daß man für einen Übergang der Flüssigkeitströpfchen in den glasigen Zustand sorgt. Alle diese aktiven Zwischenzustände sind sehr langlebig, können aber auf alle Fälle durch Rekristallisation in den stabilen Endzustand übergeführt werden.

RA 5: A starr → A gasförmig (Sublimationsvorgänge).

Grundsätzlich ist es wohl denkbar, diese Reaktionsart in einer großen Anzahl von Spielarten zu verwirklichen; man braucht nur den starren Ausgangsstoff in verschieden gekennzeichneten aktiven Zuständen der Sublimation zuzuführen. Indessen setzt eine ausreichend große Sublimationsgeschwindigkeit eine recht große Platzwechselgeschwindigkeit in der festen Phase voraus, so daß es bei Einsetzen der Sublimation meist schon zu einer vollständigen Angleichung der festen Phase an den stabilen Zustand gekommen ist.

RA 6: A gasförmig → A starr (feste Kondensation).

Beispiel: As_2O_3 gasförmig → As_2O_3 starr. In manchen Fällen kann man die Kondensation auch so leiten daß ein sehr fein disperses Pulver entsteht.

RA 7: A flüssig (Zustand x) → A flüssig (Zustand y).

In Analogie zu der Unterteilung innerhalb der RA 1 müßte man hier zwei Spielarten unterscheiden können:

Spielart a): Der Übergang erfolgt so, daß sich zwischen dem flüssigen Ausgangszustand und dem neu entstehenden flüssigen Zustand eine Phasengrenzfläche ausbildet, daß also der Übergang zweiphasig verläuft. Eine selbstverständliche Voraussetzung für die Einordnung in diese Reaktionsart ist es, daß die bei der Reaktion entstandene flüssige Phase die identische analytisch-chemische Zusammensetzung besitzt wie die reagierende flüssige Phase. Denn nur so ist die Forderung nach dem Vorliegen eines einzigen Bestandteiles erfüllt. Aus dem gleichen Grunde muß ferner die Forderung erhoben werden, daß der Vorgang auch ohne den Einfluß einer benachbarten fremden starren Wand ermöglicht ist. Unter diesen einschränkenden Bedingungen ist es schwierig, für einen solchen Sachverhalt ein Beispiel zu nennen. Vielleicht lassen sich aber solche bei den Übergängen aus den Mesophasen, oder wie man auch sagt den flüssigen Kristallen, [vgl. z. B. Zocher und Jacobowitz (41)] in den optisch isotropen Zustand finden.

Spielart b): Der Übergang aus dem flüssigen Zustand x in den flüssigen Zustand y erfolgt kontinuierlich einphasig. Ein zu den Modifikationsumwandlungen fester Stoffe in Parallele zu setzender Vorgang ist beispielsweise die Umwandlung, welche flüssiges Nitrobenzol bei 9,5° erleidet [Wolfke und Mazur (23), L. Meyer (42)]; hier dürfte es sich um eine Umwandlung zweiter Ordnung handeln. Die Umwandlung 3 CH_3COH (Azetaldehyd) → $C_6H_{12}O_3$ (Paraldehyd) dürfte eine Umwandlung unendlichster Ordnung darstellen. Es ist anzunehmen, daß auch alle Flüssigkeiten, welche stark assoziiert sind, in gewissen Temperaturgebieten formal ähnliche Umwandlungen mitmachen. Aus den gleichen Gründen, wie sie auch für die RA11 Gültigkeit haben, rechnen wir zu der vorliegenden RA 7 alle Gleichgewichtsverschiebungen, welche sich innerhalb einer homogenen Phase vollziehen, also z. B. eine Verschiebung des Gleichgewichtes

$$HJ \rightleftarrows H^+ + J'$$

in einer wässerigen Lösung.

Im weiteren Sinne gehören hierher auch die Veränderungen, welche eine Flüssigkeit allgemein mitmacht, wenn der auf ihr lastende Druck oder die Temperatur geändert wird und keine chemischen Vorgänge (z. B. auch Assoziationen oder Dissoziationen) dadurch veranlaßt werden.

RA 9: A flüssig → A gasförmig Verdunsten, Verkochen.

Beispiel: flüssiges Wasser → Wasserdampf.

Über die Gesetze des Verdampfungsvorganges vgl. Bennewitz (1). Man kann die Flüssigkeit dem Verdampfungsvorgang in einer durch Verleihung eines größeren Dispersitätsgrades aktivierten Form zuführen.

RA 10: A gasförmig → A flüssig (flüssige Kondensation).

Auch hier ist es möglich, den Vorgang in verschiedenen Arten zu leiten, indem man die kondensierte Flüssigkeit in qualitativ und graduell verschieden disperse Formen zwingt.

RA 11: A gasförmig (Zustand x) → A gasförmig (Zustand y).

Beispiele: $2O_3 \rightarrow 3O_2$ = Umwandlung von aktivem Sauerstoff (Ozon) in den stabilen Zustand.

Der Vorgang $N_2O_4 \leftrightarrows 2\ NO_2$ wird als Schulbeispiel für eine Umwandlung unendlichster Ordnung angegeben. Es ist anzunehmen, daß auch alle Flüssigkeiten, welche stark assoziiert sind, z. B. Wasser, bei Temperatursteigerungen in gewissen Temperaturgebieten in merklichem Ausmaße eine derartige Umwandlung mitmachen (vgl. Reaktionsart 7).

Wir haben in der Einleitung schon dargelegt, warum wir auch Veränderungen (Gleichgewichtsverschiebungen), in einer bereits homogen vorliegenden Gasphase wie z. B. $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2\ HJ$ hierher zählen (Massenwirkungsgesetz).

Im weiteren Sinne gehören als besondere Spielart hierher auch alle Veränderungen, welche ein Gas mitmacht, wenn der darauf lastende Druck oder die Temperatur geändert wird und keine chemischen Vorgänge (z. B. Assoziationen oder Dissoziationen) dadurch veranlaßt werden.

Sippe B_I:
Die Zustandsänderungen, welche sich vorwiegend nur in zwei oder weniger Dimensionen abspielen.

Vorgänge, wie sie vorangehend als Umwandlungen oder Veränderungen des Kristallgitters verzeichnet wurden, können wenigstens zum Teil auch ähnlich in der Oberflächenschicht, also zweidimensional verlaufen, ohne daß das gesamte Gitter hiervon in Mitleidenschaft gezogen wird. Es ergibt sich für die als Oberflächenvorgänge gekennzeichneten Wandlungen eine als Sippe B_I bezeichnete Zusammenfassung von Reaktionsarten, welche in der Gliederung und auch in den Wesenheiten Übereinstimmung mit der Sippe A_I zeigt. Es wäre ohne weiteres dann möglich, in gleicher Weise eine Sippe der eindimensionalen und der nulldimensionalen Vorgänge anzuschließen, wovon allerdings vorläufig Abstand genommen wurde.

RA 1: Umwandlungen in der Oberfläche eines starren Körpers.

In dieser Beziehung sind studiert die Ausheilungsvorgänge, welche sich an den durch Zerreiben von Korund-Kristallen erzeugten Oberflächen abspielen [Hüttig und Markus (170), eingehendere Berichte sind geplant]. In einem engen Zusammenhang mit diesen Erscheinungen stehen auch die irreversiblen Umwandlungen in vorwiegend zweidimensionalen Metallschichten [Suhrmann und Berndt (157)].

RA 3: Schmelzvorgänge in der Oberfläche.

Diese Reaktionsart umfaßt die zu der RA 3 der Sippe A_I analogen Vorgänge, welche sich aber nur in der Oberfläche des kristallisierten Körpers auswirken und das darunter liegende innere Kristallgitter praktisch unverändert lassen. Mit Hilfe der Elektronenstrahlen sind unzweifelhaft Fälle nachgewiesen, wo die in der Oberfläche eines Kristalls liegenden Moleküle durchaus die gesetzmäßige dem Raumgitter entsprechende Anordnung haben, nur daß die Abstände geringfügig verändert sind. Ebenso sind sicher Fälle bekannt, wo die Elektronenstrahlen für die Oberfläche eines Kristalls eine regellose Anordnung anzeigen; auch auf anderen Wegen kann für bestimmte Fälle gezeigt werden, daß den in der Oberfläche eines Kristalls liegenden Molekülen eine freie Beweglichkeit zukommt, welche manchmal sogar das Bild eines zweidimensionalen Gases gestattet. Eine amorph-glasartige Beschaffenheit der Oberfläche mancher Kristalle ist unter dem Namen Beilby-Schicht bekannt und ein wichtiger Bestandteil einiger Theorien z. B. bei Balarew. Kinetische Überlegungen, aber auch direkte Beobachtungen machen es wahrscheinlich, daß der gittermäßig geordnete Zustand in der Oberfläche den tieferen, der ungeordnete allenfalls frei bewegliche Molekülzustand den höheren Temperaturlagen zukommt, und daß sich bei ansteigender Temperatur Erscheinungen des „Schmelzens der Oberfläche" ergeben, welche zu der Reaktionsart 3 der Sippe A_I in Analogie zu setzen sind.

In naher Beziehung zu diesen Vorgängen stehen die Schmelzvorgänge dünner Blättchen. Tammann hat aus den Abweichungen, welche der Schmelzpunkt dünner Blättchen im Vergleich zu demjenigen des kompakten Körpers zeigt, die Oberflächenspannungen fester Körper berechnet.

RA 6: Kondensation eines Gases in Form dünner starrer Schichten.

Ein hierher gehöriger Vorgang ist das „Aufdampfen" dünner Schichten auf eine feste Unterlage, z. B. Kupfer auf Quarzplatten [Suhrmann und Barth (89)]. Voraussetzung für die Einordnung solcher Vorgänge in die vorliegende Reaktionsart ist das Fehlen jedes spezifischen Einflusses der Unterlage auf die Kondensationsvorgänge. Ähnliches gilt für die Aufdampfung auf dünne Fäden. Ist ein spezifischer Einfluß der

Unterlage vorhanden, so interessiert hier nur der Fall, daß die Unterlage aus Kristallen des gleichen Körpers besteht, wie er darauf kondensiert wird; dann liegt allerdings die hierher gehörende Grundform vor.

Es hat keinen Sinn, durch Aufstellung aller mathematisch möglichen Variationen und Kombinationen das Meer der gedanklichen Möglichkeiten ausschöpfen zu wollen. Nur solche Reaktionsabläufe, welche wirklich zur Beobachtung gelangen, sollen in einer Systematik der chemischen Reaktionen Aufnahme finden, dann allerdings haben sie ein Recht auf eine sinnvolle Einordnungsmöglichkeit. Mit der Sippe der klassischen Zustandsänderungen ist aber die Klasse der Reaktionsarten mit einem Bestandteil heute nicht mehr erschöpft. Gerade wegen ihres in mancher Hinsicht trivialen, aber damit gerade sehr allgemein gültigen Charakters muß noch aufgenommen werden die

Sippe C_I:
Vereinigungs- und Trennungsvorgänge verschiedener Zustände.

RA 1: A starr (Zustand x) + A starr (Zustand y) → A starr (Zustand z).

Ein solcher Vorgang ist nur dann möglich, wenn es zwischen den Zuständen x und y stabile Übergangszustände z gibt oder was hier dasselbe ist, wenn es zwischen den Zuständen x und y unter den betrachteten Verhältnissen feste Lösungen gibt. Ein Beispiel für diesen Vorgang wäre etwa der Fall, daß man hexagonales $C_{23}H_{48}$ und dieselbe Verbindung in ihrer Kristallklasse niedrigerer Symmetrie vermischt und die Mischung auf eine Temperatur bringt, bei der ein Übergangszustand existenzberechtigt ist. Man könnte nun einwenden, daß die Vorgänge in den Mischungspartnern unabhängig voneinander nach der Reaktionsart 1b) der Sippe A_I ablaufen, nur daß bei dem einen Teil der Weg zu dem Endzustand von den hexagonalen Kristallen aus beschritten wird, wohingegen von dem restlichen Teil derselbe Endzustand von der entgegengesetzten Seite aus erreicht wird. Indessen ist nach allen, namentlich auf dem katalytischen Gebiete, gesammelten Erfahrungen eine solche Unabhängigkeit wenig wahrscheinlich. Da die beiden in Wirkung stehenden Zustände auf verschiedenen Seiten des gemeinsamen Endzustandes liegen, ist es viel wahrscheinlicher, daß sie sich gegenseitig zu dem zwischen ihnen liegenden gemeinsamen Endzustand „heranziehen" und die Geschwindigkeit dieses Überganges gegenseitig beschleunigen.

RA 3: A flüssig (Zustand x) + A flüssig (Zustand y) → A flüssig (homogene Mischung von x und y).

Hierher gehören z. B. die Vorgänge des Vermischens, sei es auf dem Wege der Diffusion oder sonst irgendwie, von Azetaldehyd und Paraldehyd. Eine besondere Spielart wäre hier der Vorgang, demzufolge eine Flüssigkeit höheren Druckes in die gleiche Flüssigkeit niederen Druckes einströmt.

RA 5: A gasförmig (Zustand x) + A gasförmig (Zustand y) → A gasförmig (Mischung von x und y).

Beispiel: Vorgang des Vermischens von Sauerstoff mit Ozon. Diffusionsvorgänge zwischen zwei aus dem gleichen Bestandteil zusammengesetzten Gasen. Als eine besondere Spielart müssen hierher diejenigen Vorgänge gerechnet werden, bei welchen ein Gas von höherem Druck (Zustand x) in das gleiche Gas von niederem Druck (Zustand y) strömt (strömende Gase).

RA 6: A gasförmig (Mischung von x und y) → A gasförmig (Zustand x) + A gasförmig (Zustand y).

Beispiel: Trennung eines Ozon/Sauerstoffgemisches z. B. auf dem Weg einer Diffusion durch eine poröse Wand.

Schließlich muß noch aufgenommen werden die

Sippe D_I:
Die durch Zusatz des Reaktionsproduktes beschleunigten Zustandsänderungen.

RA 1: A starr (Zustand x) + k A starr (Zustand y) → (1 + k) A starr (Zustand y).

Der Zusatz k A fest (Zustand y) entspricht hier allen Anforderungen, welche man definitionsgemäß an einen Katalysator stellt (vgl. hierzu die Ausführungen zur Reaktionsart 1 der Sippe B_I).

Beispiele: Zusatz von α-Al_2O_3 zu γ-Al_2O_3, um den Übergang des Letzteren in α-Al_2O_3 zu beschleunigen oder Zusatz von Rutil zu Anatas, um den Übergang des letzteren in Rutil zu beschleunigen.

RA 3: A flüssig + kA starr → (1 + k) A starr.

Beispiel: Flüssiges Thymol, das man durch Zusatz einiger Thymolkristalle bei Zimmertemperatur zur Kristallisation bringt. Für

den Verlauf dieser Vorgänge sind in bezug auf Geschwindigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums ähnliche Gesichtspunkte maßgebend wie bei der Reaktionsart 4 der Sippe A_I. Es wäre aber irrig anzunehmen, daß, sobald die letztere Reaktionsart eine dem Betrag k entsprechende Menge A starr gebildet hat, von da ab den gleichen Verlauf wie RA 4 der Sippe A_I nehmen muß. Von den Oberflächen eines durch mechanisches Zerkleinern entstandenen oder innerhalb eines anderen Aggregates sich befindlichen festen Stoffes, werden im allgemeinen ganz andere Kristallisationskräfte ausgehen, als von den aus seiner Schmelze erstarrten Kristallen.

Klasse II: Reaktionsarten mit zwei Bestandteilen.

Sippe A_{II}:

Reaktionsarten mit vollständiger Vereinigung oder vollständigem Zerfall.

RA 1: A starr + B starr → AB starr.

Spielart a): Beispiele: $ZnO + Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$; x Au starr + y Ag starr → $Au_x Ag_y$ (feste Lösung). Verhältnismäßig spät wurde durch Hedvall erkannt, daß solche Reaktionen auch ohne Zwischenbildung von Flüssigkeiten oder Gasphasen möglich sind. Eine Voraussetzung für ihr Zustandekommen ist eine so hohe Reaktionstemperatur, daß die Gitterdiffusion zumindest bei einer Komponente in merklichem Ausmaße erfolgt. Über diese Reaktionsart liegen zahlreiche Arbeiten vor, wie etwa diejenigen von Tammann, Hedvall, W. Jander, C. Wagner, Fischbeck und vielen anderen. Eine zusammenfassende Darstellung gibt Hedvall (128). Mit der Aufeinanderfolge der präparativen Erfassung und Deutung der mannigfachen Zwischenzustände beschäftigen sich Arbeiten von W. Jander, Fricke, Hüttig und Mitarbeiter. Diesbezügliche Zusammenfassungen gibt z. B. Hüttig (111, 119). Solche Zwischenzustände sind bedeutsam für die Wirksamkeit der Mischkatalysatoren und den aus zwei Bestandteilen bestehenden Sinterkörpern insbesondere in der Sintermetallurgie. Die in der Sippe C_{II} als A starr + B starr → A starr + B starr bezeichnete Reaktionsart stellt für die vorliegende Reaktionsart die ersten Zwischenzustände dar.

Spielart b): So sollen diejenigen Reaktionsverläufe bezeichnet werden, bei welchen als eigene feste Phase eine Zwischenverbindung auftritt, welche im weiteren Verlauf sich in die endgültige chemische Verbindung wandelt. Nach Jander (54) gibt ein Gemenge von 1 CaO:1 SiO_2 bei dem Erhitzen zunächst 2 CaO · 1 SiO_2 (Orthosilikat) + SiO_2, dann wandelt es sich in 3 CaO · 2 SiO_2 + SiO_2, um schließlich in das dem Mischverhältnis entsprechende CaO · SiO_2 (Wollastonit) überzugehen.

RA 2: AB starr → A starr + B starr.

Beispiel: $Fe_2O_3 \cdot 3\ SiO_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3\ SiO_2$ vgl. Geilmann, Klemm und Meisel (25). Die präparativ erfaßbaren Zwischenzustände zeigen hier eine ähnlich große Mannigfaltigkeit wie diejenigen bei der vorangehend besprochenen Reaktionsart. Ein ähnlicher Zerfall kann auch an dem $CdFe_2O_4$ beobachtet werden. Zahlreich sind derartige Zerfallsvorgänge in dem Gebiet der Legierungen bekannt, z. B. bei den festen Lösungen von Cu/Al. Über den Mechanismus von Ausscheidungen und Umwandlungen vgl. Dehlinger (115).

RA 3: A starr + B flüssig → AB starr.

Beispiele: S flüssig + Fe → FeS; Quellungserscheinungen.

RA 4: AB starr → A starr + B flüssig.

Beispiel: $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot 4\ H_2O + 2\ H_2O$ flüssig. — x $As_2O_5 \cdot 4\ H_2O$ starr → $As_2O_5 \cdot 1{,}67\ H_2O$ starr + flüssige Phase [A. Simon und Thaler (172)].

RA 5: A starr + B gasförmig → AB starr.

Spielart a): Das Kristallgitter der Phase AB starr unterscheidet sich diskontinuierlich von dem Kristallgitter der Phase AB, so daß im Verlaufe dieses Vorganges stets zwei feste Phasen vorliegen.

Beispiele: $3\ Fe + 2\ O_2 \rightarrow Fe_3O_4$; $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$.

Spielart b): Der Zustand A starr geht kontinuierlich in den Zustand AB starr über.

Beispiel: Aufnahme von Wasserdampf durch Zeolithe; $4\ Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\ Fe_2O_3$.

Mit den bei dieser Reaktionsart auftretenden Zwischenzuständen befaßt sich u. a. eine Abhandlungsreihe von Zawadzki und Mitarbeiter (136), ferner Kohlschütter (28). Eine Reihe von Sammelreferaten hat Fischbeck (37) veröffentlicht. In der Sippe C_{II} stellt die als A starr + B gasförmig → A starr + B gasförmig bezeichnete Reaktionsart die ersten Zwischenzustände der vorliegenden Reaktionsart dar.

RA 6: AB starr → A starr und B gasförmig.

Spielart a): Das Kristallgitter der Phase A unterscheidet sich diskontinuierlich von dem Kristallgitter der Phase AB.

Beispiele: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ [Hüttig und Lewinter (9)], $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O \rightarrow CaCl_2 \cdot 4\ H_2O + 2\ H_2O$ dampfförmig; $MnCl_2 \cdot 6\ NH_3 \rightarrow MnCl_2 \cdot 2\ NH_3 + 4\ NH_3 \cdot 2\ AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$ starr $\rightarrow Al_2O_3$ starr + (6 HCl + 9 H_2O) gasförmig [(A = Al_2O_3, B = (6 HCl + 9 H_2O)].

Spielart b): Der Zustand AB geht kontinuierlich in den Zustand A über.

Beispiele: Entwässerung von Zeolithen; Entwässerung von amorphen Hydrogelen; Entwässerung bzw. Entfernung des Ammoniaks bei den Hydraten bzw. Ammoniakaten „der zweiten Art", z. B. bei den Bauxithydraten von W. Biltz, Lehrer und Meisel (8). Das Schrifttum über diesen Gegenstand ist außerordentlich groß, ein wichtiger Teil in den Kolloidchemischen Lehrbüchern, der sich mit der Ent- und Bewässerung, der Ent- und Bealkoholisierung usw. der Gele befaßt usw., gehört hierher; vgl. diesbezüglich die Zusammenfassung bei Fricke und Hüttig (116) insbesondere die Seiten 553—574. Die Mannigfaltigkeit der auf diesem Gebiete auftretenden aktiven Zwischenzustände ist außerordentlich groß. Ein großer Teil der als „aktive Oxyde" untersuchten Körper [Fricke (158), Hüttig u. a.] stellt gewissermaßen „vorletzte" Zustände in einem solchen Reaktionsablauf dar; ein, wenn auch sehr kleiner Gehalt des Bestandteils B (meist Wasser), ist für ihre Existenzmöglichkeit wesentlich. Mit der Untersuchung der Aufeinanderfolge der Zwischenzustände befaßt sich Slonim (16), ferner Zawadzki und Mitarbeiter. Die Entwässerung der fehlerhaft kristallisierten Hydrate stellt vielfach eine Überlagerung der Spielarten a) und b) dar. Im ersten Teil der Entwässerung gibt es eine Periode der homogenen Umwandlung der festen Phase, worauf eine Entmischung in eine wasserreichere und wasserärmere Phase erfolgt; die letzten Wasseranteile werden wieder aus einer homogenen sich verändernden wasserarmen Phase entfernt [Hahn und Senftner (67), Hüttig und Mitarbeiter (99)]. Mit der Reaktionskinetik von Verläufen mit sehr kurzlebigen und daher nicht weiter zu berücksichtigten Zwischenzuständen beschäftigen sich u. a. Arbeiten von Centnerszwer und Mitarbeiter (80), Roginsky und Schulz (11), Hüttig, Meller und Lehmann (26).

Spielart c): Als Zwischenzustand bildet sich eine definierte chemische Verbindung, welche als eigene Phase auftritt.

Beispiel: $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3\ H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 1\ H_2O$; Škramovcký, Forster und Hüttig (52).

RA 7: A flüssig + B flüssig → AB starr.

Beispiel: Bei etwa 380°: 18 Mol Proz. RbOH flüssig + 82 Mol Proz. KOH flüssig → homogene feste Phase.

RA 8: AB starr → A flüssig + B flüssig.

RA 9: A flüssig + B gasförmig → AB starr.

Beispiel: 2 Hg flüssig + O_2 → 2 HgO fest. Vorgänge dieser Art wurden untersucht von Caglioti und d'Agostino (108), Delavault (64), Bircumshaw und Preston (106).

RA 10: AB starr → A flüssig + B gasförmig.

Beispiel: 2 HgO → 2 Hg + O_2.

RA 11: A gasförmig + B gasförmig → AB starr.

Beispiel: 4 Al-Dampf + 3 O_2 → 2 Al_2O_3 starr. Die bei solchen Reaktionsarten auftretenden Zwischenzustände wurden untersucht von Caglioti und d'Agostino (108).

RA 12: AB starr → A gasförmig + B gasförmig.

Beispiel: NH_4NO_2 starr → N_2 + 2 H_2O-Dampf. — Explosion von Jodstickstoff.

RA 13: A starr + B starr → AB flüssig.

Beispiel: Bei 778°: 72 Proz. Ag + 28 Proz. Cu → homogene Schmelze. Allgemein: Schmelzen eines Eutektikums.

RA 14: AB flüssig → A starr + B starr.

Beispiel: Eisenschmelze mit 4,2 Proz. C erstarrt zu einem Gemenge der festen Körper Fe_3C + Austenit. — Allgemein: Erstarren eines Eutektikums.

RA 15: A starr + B flüssig → AB flüssig.

Beispiel: Zucker + Wasser → Zuckerlösung. — Literatur Kohlschütter (2): Auflösung und Kolloidisierung fester Stoffe, Parravano und d'Agostino (32): Auflösung von Tonerden in geschmolzenem Kryolith; über die Kinetik der Peptisation vgl. Wo. Ostwald und H. Schmidt (7); Müller (105, 120, 124); Auflösung fester Metallhydroxyde in Säuren.

RA 16: AB flüssig → A starr + B flüssig.

Beispiele: Ausscheiden eines festen Stoffes aus einer übersättigten Lösung oder Schmelze.

Anderes Beispiel: $BiCl_3 \cdot 3\ H_2O$aq (wässerige Lösung) → $Bi(OH)_3$ + 3 HClaq (A = $Bi(OH)_3$, B = 3 HClaq) Voraussetzung für

diese Einordnung ist es, daß die Ausscheidung freiwillig und nicht erst auf Wasserzusatz erfolgt. (Vgl. RA 52 der Sippe B_{III}.) Die Rechtmäßigkeit der Zuteilung dieses Verlaufes in die Klasse II wird sofort selbstverständlich, wenn man die folgende Schreibweise wählt: $Bi(OH)_3 \cdot 3\,HCl\,aq \rightarrow Bi(OH)_3 + 3\,HCl\,aq$. Hier interessieren vor allem die Fälle, wo die Ausscheidung durch langlebige Zwischenzustände hindurchgeht, wie z. B. Sole, Suspensionen und Gele.

RA 17: A starr + B gasförmig → AB flüssig.

Beispiele: $Fe + 5\,CO \rightarrow Fe(CO)_5$; $NH_4NO_3 + NH_3 \rightarrow$ Divers'sche Flüssigkeit.

RA 18: AB flüssig → A starr + B gasförmig.

Beispiele: Ausscheidung eines gelösten Stoffes infolge Wegdampfens des Lösungsmittels. Lösung von Ca in flüssigem $NH_3 \rightarrow Ca\,6\,NH_3$ fest + x NH_3 gasförmig. Elektrolyse von geschmolzenem Kalziumchlorid.

RA 19: A flüssig + B flüssig → AB flüssig.

Beispiele: Vermischen zweier vollständig mischbarer Flüssigkeiten oder Schmelzen.

RA 20: AB flüssig → A flüssig + B flüssig.

Abscheidung von CS_2 aus einer damit übersättigten wässerigen Lösung. Zwischenzustände: Emulsionen.

RA 21: A flüssig + B gasförmig → AB flüssig.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Beispiele: Auflösen von O_2 im geschmolzenen Silber; v. Wartenberg (113); Hitchcock und Cadot (77).

RA 22: AB flüssig → A flüssig + B gasförmig.

$H_2O_2\,aq \rightarrow H_2O_2 + 1/2\,O_2$. — Gasexsorption von Flüssigkeiten; Guyer, Tobler und Farmer (59, 48); Polissar (74). — Verdampfen von Flüssigkeitsgemischen mit nicht konstantem Siedepunkt. Zwischenzustände: Schäume.

RA 23: A gasförmig + B gasförmig → AB flüssig.

Beispiel: SO_3-Dampf + H_2O-Dampf → H_2SO_4 flüssig.

RA 24: AB flüssig → A gasförmig + B gasförmig.

Eine unter binärer Zersetzung verdampfende (siedende) Flüssigkeit. In der ursprünglich vorhandenen flüssigen Phase und in der zuletzt vorhandenen Gasphase ist das Verhältnis A/B auf alle Fälle das Gleiche. Die Einreihung einer derartigen Reaktion an dieser Stelle ist nur dann korrekt, wenn sich in deren Verlaufe das Verhältnis A/B ändert. Ansonsten ist dieser Typus unter Klasse I, Sippe A_I, RA 9 einzureihen.

RA 25: A starr + B starr → AB gasförmig.

Beispiele für diese Reaktionsart ohne vorheriges Schmelzen oder Verdampfen der Einzelkomponenten sind bis jetzt unbekannt.

RA 26: AB gasförmig → A starr + B starr.

Beispiel: Abkühlen eines Dampfes, der aus zwei sublimierbaren, sich nicht miteinander vereinigenden Bestandteilen — z. B. $FeCl_3$ und $AlCl_3$ — besteht. Zwischenzustände: Rauch.

RA 27: A starr + B flüssig → AB gasförmig.

Auch hier sind — ähnlich wie bei RA 25 — kaum Beispiele zu nennen, ohne daß A starr durch eine flüssige Phase hindurchgehen würde.

RA 28: AB gasförmig → A starr + B flüssig.

Beispiel: Kondensation einer aus Joddämpfen und Wasserdampf gemischten Gasphase. Zwischenzustände: rauchartige Gebilde.

RA 29: A starr + B gasförmig → AB gasförmig.

Beispiele: $C + O_2 \rightarrow CO_2$. — U. Hofmann (27), Sihvonen (110, 58), Mayers (61), Meyer (72), Fischbeck (68). — Verdampfen von festem Gold in eine Chloratmosphäre; W. Biltz, Fischer und Juza (10).

RA 30: AB gasförmig → A starr + B gasförmig.

$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4\,CO$. — Bawn (75), die Kinetik der Zersetzung von $Ni(CO)_4$. — Zwischenzustände: Aktive Zustände der entstehenden festen Phase. — $TiJ_4 \rightarrow Ti + 2\,J_2$, van Arkel und de Boer (4) und spätere Veröffentlichungen von de Boer und Fast (1926, 1930), Fast (1938, 1939). — $C_2H_2 \rightarrow 2\,C + H_2$.

RA 31: A flüssig + B flüssig → AB gasförmig.

RA 32: AB gasförmig → A flüssig + B flüssig.

Kondensation des Dampfgemisches zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten.

RA 33: A flüssig + B gasförmig → AB gasförmig.

Beispiele: S flüssig + $O_2 \rightarrow SO_2$. — 2 CH_3OH flüssig + 3 $O_2 \rightarrow$ (2 CO_2 + 4 H_2O) gasförmig. — Verdampfen von flüssigem CH_3OH in eine O_2-Atmosphäre. Die Verdampfungsgeschwindigkeit wird im hohen Maße beeinflußt durch die Beschaffenheit des dabei anwesenden Fremdgases; Skljarenko und Baranajew (90). Pneumatolytischer Goldtransport oberhalb 1063°; W. Biltz, Fischer und Juza (10). Prinzip der „Saugwirkung durch chemische Affinität". Verdampfungsfähigkeit von geschmolzenem Silber in einer Sauerstoffatmosphäre.

RA 34: AB gasförmig → A flüssig + B gasförmig.

Regen, Nebelbildung.

RA 35: A gasförmig + B gasförmig → AB gasförmig.

Hierher gehören die Vorgänge, bei welchen zwei verschiedene Gase ineinander diffundieren und die darauffolgenden chemischen Umwandlungen wie z. B. $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2$ HCl oder $N_2 + 3\ H_2 \rightarrow 2\ NH_3$; Bodenstein. Die durch die Vermischung zweier Gase bedingten gegenseitigen Beeinflussungen der Gase können aber auch einen anderen als chemischen Charakter haben; Eucken (98).

RA 36: AB gasförmig → A gasförmig + B gasförmig.

Trennung zweier Gase z. B. auf dem Wege der Diffusion durch eine poröse Wand.

Beispiele: NH_4Cl-Dampf → NH_3 + HCl. Trennung von Gasgemischen durch Schleuderkraft; Buchalo (171). — Verfahren zur Gasentmischung und Isotopentrennung von Clusius.

Sippe B_{II}:

Die Vereinigungs- und Zerfallsreaktionen, bei welchen ein Überschuß einer der beteiligten Phasen vorhanden ist.

Betrachten wir etwa aus der Sippe A_{II} das für die Reaktionsart 1 gegebene Beispiel ZnO + $Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$. Eine Voraussetzung für einen solchen Verlauf ist es, daß Zinkoxyd und Eisenoxyd der Reaktion im stöchiometrischen Verhältnis zugeführt werden. Ist ein Überschuß der reagierenden Phasen vorhanden, so bleibt dieser im Sinne der klassischen Chemie unverändert liegen, er nimmt an der Reaktion nicht teil. Es wäre ein auch nicht nur näherungsweise entschuldbarer Irrtum, wenn man annehmen würde, daß dieser Überschuß für den Reaktionsablauf ohne Wirkung ist, etwa so wie man sich im allgemeinen eine Wirkungslosigkeit der Gefäßwandungen wünscht, innerhalb welcher die Reaktion stattfindet. Solche Überschüsse pflegen im Gegenteil die Geschwindigkeit und auch die Qualität und Quantität der Zwischenzustände in entscheidender Weise zu beeinflussen; sie stellen eine wichtige Gruppe von Katalysatorwirkungen dar. Am populärsten ist heute unter dem Namen „Autokatalyse" die katalytische Wirkung des entstehenden Produktes.

Für die zu der Sippe A_{II} gehörenden Reaktionsarten werden sich im allgemeinsten Fall die folgenden Grundschemen der zugehörigen Überschußreaktionen aufstellen lassen:

$$A + kA + B \rightarrow AB + kA$$
$$A + B + mAB \rightarrow (1 + m)\ AB$$
$$AB + nA \rightarrow (1 + n) \cdot A + B.$$

Solche Überschußreaktionen werden praktisch fast immer dort vorliegen, wo der Vorgang nur in der Phasengrenzfläche oder aber in noch nieder-dimensionierten Gebilden stattfindet. In solchen Fällen wird im allgemeinen der Hauptanteil beider Ausgangsphasen nicht in das Reaktionsprodukt übergeführt werden.

Wir beschränken uns innerhalb dieser Familie B_{II} auf die Betrachtung der folgenden gut bekannten Reaktionsarten.

RA: A starr + kA starr + B starr → AB starr + kA starr.

Beispiele:

ZnO + x ZnO + $Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$ + x ZnO

oder

ZnO + Fe_2O_3 + y $Fe_2O_3 \rightarrow ZnFe_2O_4$ + y Fe_2O_3

Hüttig (152).

In die Sippe B_{II} sind die unter Sippe A_{II} aufgezählten RA 5, 9, 17 und 21 dann aufzunehmen, wenn der zur Erhaltung der Verbindungen AB erforderliche Gleichgewichtsdruck nicht vernachlässigt werden darf, namentlich aber wenn der Druck während und nach der Reaktion groß ist.

Sippe C_{II}:

Vorgänge, bei welchen sich das Ergebnis im wesentlichen darauf beschränkt, daß sich Phasengrenzflächen mit spezifischen Zustandseigenschaften herausbilden.

RA: A starr + B starr → A starr + B starr.

Bereits bei dem Mischen zweier Metalloxyde oder zweier Metallpulver (Ch. Bittner, bisher unveröffentlicht) bei Zimmertemperatur kann

eine als „Abdeckungseffekt" bezeichnete gegenseitige Einwirkung beobachtet werden. Auch wenn die beiden Metalloxyde nicht die Fähigkeit besitzen, sich chemisch zu vereinigen oder feste Lösungen zu bilden, so kann bei weiterer Temperatursteigerung ein mannigfacher Wandel der Erscheinungen beobachtet werden, so das Auftreten einer „ersten Aktivierung" und einer „ersten Desaktivierung".

Beispiel: $BeO + Fe_2O_3 \rightarrow BeO + Fe_2O_3$, Hüttig und Jeitner (146) (S. 302—325). Man muß annehmen, daß bei solchen Erscheinungen auch ein Wandern der Moleküle des einen festen Körpers auf der Oberfläche des anderen festen Körpers mit im Spiele ist; das wären also Adsorptionsvorgänge, bei welchen Adsorbens und Adsorptiv die beiden festen Körper sind. Die Wandlungen der magnetischen Suszeptibilitäten lassen schließen, daß bei solchen zwei — oder noch niederdimensionalen Vorgängen die dritte Dimension auch eine merkliche Tiefe haben muß, was im Einklang mit dem Vorstellungskreis von Balarew stehen würde; es sind hier also offenbar Übergänge zwischen der Reaktionsart 1 der Sippe A_{II} möglich. Der Phasengrenzflächenraum besitzt spezifische Eigenschaften in bezug auf Reaktivität und katalytische Wirksamkeit. Die dem Katalytiker alltägliche Erscheinung, der zufolge die Art der Wirksamkeit eines Katalysators abhängig ist von dem „Träger", auf welchem der Katalysator liegt, ist auf solche Wechselwirkungen, wie sie der vorliegenden Reaktionsart entsprechen, zurückzuführen. Nachdem die Moleküle sich eine zeitlang auf der Oberfläche frei bewegt haben, werden sie in ortsfesten Lagen fixiert (etwa entsprechend der „aktivierten Adsorption" von H. S. Taylor). Das Endziel dieser Vorgänge dürfte ein orientiertes Aufwachsen der Kristalle A auf den Kristallen B sein, wie es etwa in bezug auf den Endzustand von Krastanow und Stranski (155) beschrieben wird. Für die Verfolgung der Zustandswandlungen, welche sich entsprechend dieser und ähnlicher Reaktionsarten vollziehen, gibt die O. Hahn'sche Emaniermethode wichtige Anhaltspunkte.

Die Fortbewegung der Moleküle der einen Komponente auf der Oberfläche der anderen Komponente kann die Kristallkanten, Kristallrisse, Korngrenzlinien und Störungsstellen bevorzugen; in einem solchen Fall handelt es sich also um vorwiegend eindimensionale Vorgänge [Schwab und Pietsch (13)]. — Die „Zwittermoleküle" oder „Zwitterteilchen" von W. Jander (54) (vgl. Fig. 5) sind einzelne Moleküle oder kleine Teilchen, welche an beiden festen Phasen chemisch gebunden sind; man wird bei der Entstehung solcher Gebilde folgerichtig von nahezu nulldimensionalen Vorgängen sprechen.

RA: A starr + B flüssig → A starr + B flüssig

umfaßt die ganzen Benetzungsvorgänge, wie sie vor allem bei den Suspensionen in Erscheinung treten. Zuweilen erfährt der starre Körper hierbei eine Auflockerung („Aktivierung"), so z. B. mit schwach alkalischem Wasser vorbehandelter Hämatit, Bhatnagar und Mitarbeiter (166). Ein weiterer Schritt ist die Peptisation (Solbildung); auf diese Weise ergeben sich Übergänge zu der RA 15 der Sippe A_{II}.

Hierher gehören auch die wechselseitigen Beeinflussungen einer starren Wandung und einer daran grenzenden Flüssigkeit, wie sie namentlich in den Kapillaren beobachtet werden. — Filtration einer in einer Flüssigkeit befindlichen Suspension.

RA: A starr + B gasförmig → A starr + B gasförmig

umfaßt die im allergrößten Ausmaße untersuchten Erscheinungen der Adsorption von Gasen an festen Oberflächen. Vielfach gibt es hier eine zeitliche Aufeinanderfolge von qualitativ verschiedenen Zuständen, welche H. S. Taylor als normale und darauf folgende „aktivierte" Adsorption bezeichnet; korrekter wäre es, die zeitlich später einsetzende Adsorption als „stabilisierte" Adsorption zu bezeichnen. Ein Beispiel für eine derartige „stabilisierte" Adsorption ist die Bildung von orientierten Cu_2O-Schichten auf Kupfer-Einkristallen, Thiessen und Schütze (122). Die vorliegende Reaktionsart tritt überall dort stark hervor, wo große Oberflächen fester Körper mit Gasen in Berührung kommen, also bei stark porösen bzw. hochdispersen festen Stoffen, insbesondere auch bei rauchartigen Gebilden. Diese Reaktionsart bildet auch den ersten Teil in dem Verlaufe der Reaktionsart A starr + B gasförmig → AB starr. Vielleicht ist es ein weiterer Schritt zu dieser Reaktionsart, wenn das Adsorbens infolge der Berührung mit dem gasförmigen Adsorptiv eine Aktivierung erfährt. So haben Hedvall und Rûnehagen (169) einen Vorgang beobachtet, der sich auf das Schema SiO_2 inaktiv + O_2 → SiO_2 aktiv + O_2 bringen läßt. Die vorliegende Reaktionsart bildet manchmal auch nachweisbar die ersten Perioden in dem Verlauf der Reaktionsart A starr + B gasförmig → AB gasförmig, z. B. bei der Verbrennung von Kohlenstoff („Oberflächenoxyde"); Strickland-Con-

stable (164), L. Meyer (147). In der gleichen Weise wie die Adsorptionsvorgänge wollen wir hierher auch die Desorptionsvorgänge zählen.

RA: A flüssig + B flüssig → A flüssig + B flüssig

umfaßt die Vorgänge, bei welchen es zur Bildung oder Veränderung in den Phasengrenzen zwischen zwei Flüssigkeiten kommt.

RA: A flüssig + B gasförmig → A flüssig + B gasförmig

umfaßt die Vorgänge, bei welchen die zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase liegenden Grenzschichten eine Rolle spielen; dieser Reaktionstypus wird also vor allem bei dem Werden und Vergehen von Schäumen und Nebeln in Erscheinung treten. Vgl. hierzu z. B. die Untersuchungen von Wo. Ostwald und Mischke (161) über die Zerschäumung mit besonderer Berücksichtigung auf Fragen der angewandten Chemie u. v. a.

RA: A gasförmig + B gasförmig → A gasförmig → B gasförmig.

Diese Reaktionsart stellt immer den ersten Teilvorgang der weitergehenden Reaktionsart 35 der Sippe A_{II} dar. Sie beinhaltet die meist nur kurzlebigen Zustände, welche sich an der Grenzfläche zweier Gase ausbilden. Ihnen folgen dann auf dem Wege einer Diffusion oder sonstigen Vermischung immer diejenigen Folgezustände, deren Ziel eine einzige homogene Gasphase ist.

Die vorangehend skizzierte Familie C_{II} stellt das Kernstück der klassischen Kolloidchemie dar; sie ist so systematisch bearbeitet und heute so anerkannt und populär, daß sich an dieser Stelle eine eingehendere Charakterisierung erübrigt hat.

Sippe D_{II}:
Die klassischen Zustandsänderungen, welche sich in Gegenwart (innerhalb des Mediums) eines zweiten Bestandteiles abspielen.

Die Zustandsänderungen, wie wir sie als Klasse I zusammengefaßt haben, werden im allgemeinen nicht im Vakuum bzw. im Sättigungsdruck des Systems stattfinden, sondern sie werden meist in Gegenwart eines Gases (meistens Luft) oder innerhalb einer Flüssigkeit zur Beobachtung gelangen. Wir wissen zur Genüge, daß durch einen solchen Umstand der Umwandlungsverlauf grundlegend verändert werden kann. Rein formal betrachtet müssen also zu jeder Reaktionsart der Klasse I, je nachdem, ob sie sich in Gegenwart eines „fremden" starren, flüssigen oder gasförmigen Stoffes abspielt, drei Reaktionsarten in der Klasse II zugeordnet werden. Wir fassen diese Reaktionsarten in der vorliegenden Sippe D_{II} zusammen. Hierbei ist es für das derzeit vorliegende Tatsachenmaterial durchaus ausreichend, wenn wir uns auf die als „klassische Zustandsänderungen" bezeichnete Sippe A_I und auch hier einstweilen auf die mit guten Beispielen belegbaren Reaktionsarten beschränken.

RA: A starr (Zustand x) + B starr → A starr (Zustand y) + B starr.

In der Sinter-Keramik liegen systematische Untersuchungen darüber vor, in welcher Weise z. B. die Rekristallisation von Korund durch kleine im klassischen Sinne inerte Metalloxydzusätze verändert wird. Auch wir haben uns mit diesen Fragen beschäftigt (bisher unveröffentlicht). Über die Einwirkung von Zusätzen auf die Morphologie des festen Kupfers vgl. Northcott (163). — Über den Einfluß geringer Mengen Aluminium auf die Umwandlung von weißem in graues Zinn vgl. Cohen und Cohen de Meester (133). — Korrosionsprobleme.

RA: A starr (Zustand x) + B flüssig → A starr (Zustand y) + B flüssig.

Hierher gehören die Alterungswege, wie sie ein fester Stoff innerhalb verschiedener flüssiger Medien in sehr verschiedenartiger Weise erleidet und wie sie in ausgedehnten Abhandlungsreihen vor allem von Kolthoff (159, 141, 134) (zusammenfassender Vortrag) studiert worden sind. — Über die Abhängigkeit des plastischen Fließens der Metalle von dem flüssigen Medium vgl. Rehbinder und Wenström (149). — Über die Kinetik der Peptisation vgl. z. B. Wo. Ostwald und H. Schmidt (7) und über die Kinetik der Koagulation vgl. Ghosh (44).

RA: A starr (Zustand x) + B gasförmig → A starr (Zustand y) → B gasförmig.

Der Verlauf der Umwandlung von γ-Al_2O_3 in α-Al_2O_3 ist in Gegenwart einer Reihe von Gasen von Hüttig und Markus (170) beobachtet worden. Bei diesen Umwandlungen erfolgt keine Aufnahme des Fremdgases in merklichem Ausmaße. Dies ist jedoch der Fall bei der von de Boer und Fast (103) studierten α/β-Umwandlung des Zirkoniums in Gegenwart von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Hier sind nicht mehr die Vernachlässigungen zulässig,

welche eine Einordnung in die vorliegende Sippe gestatten würden (vgl. Sippe E_{II}). Hingegen gehört hierher die Beeinflussung, welche HJ-Gas auf die Umwandlung As amorph → As kristallis. ausübt.

RA: A starr + B flüssig → A starr + B gasförmig.

Grundsätzlich wichtig ist der Fall, wenn man das Verdampfen einer Flüssigkeit aus Kapillaren vornimmt. Die Unterschiede, welche sich in einer solchen Anordnung, namentlich in bezug auf den Dampfdruck gegenüber dem Verhalten der gleichen Flüssigkeit mit großer Oberfläche zeigen, gaben die experimentelle Grundlage des Beweises für die Kapillarstruktur vieler Gele und der Kapillarchemie überhaupt.

RA: A starr + B gasförmig (Zustand x) → A starr + B gasförmig (Zustand y).

Hierher gehören viele katalytische Prozesse der Großindustrie z. B.: Fe + (3 H_2 + N_2) gasförmig → Fe + 2 NH_3 gasförmig oder ZnO + (CO + 2 H_2) gasförmig → ZnO + CH_3OH gasförmig oder SrO + (2 N_2O) → SrO + (2 N_2 + O_2).

Sippe E_{II}:
Zustandsänderungen gekoppelt mit Vorgängen in dem fremden Medium.

RA: A starr (Zustand x) + B starr → A starr (Zustand y) + B gasförmig.

Vermischen einer nicht flüchtigen festen Substanz A mit einer flüchtigen festen Substanz B und Wegsublimieren der letzteren. Die Substanz A wird mit einer größeren und häufig auch mit spezifischen Eigenschaften ausgestatteten Oberfläche zurückbleiben (Backpulverprinzip), vgl. z. B. I. G. Farbenindustrie A.-G. (160). Eine Unzahl von Patenten über die Herstellung von Katalysatoren und Adsorbentien läuft auf das „Backpulverprinzip" heraus.

RA: A starr (Zustand x) + (m + n) B gasförmig → (A + mB) starr + n B gasförmig.

Aufnahme von Fremdgasen während der Modifikationsumwandlung des Zirkoniums, de Boer und Fast (103). Wir wollen zu dieser Sippe einstweilen auch den folgenden Verlauf zählen:

RA: (n + m) A starr + (p + q) B gasförmig → A_nB_p starr + (mA + qB) gasförmig.

Beispiel: 2 x Au + y Cl_2 → 2 AuCl starr + [(x—2) Au + (y—1) Cl_2] gasförmig, z. B. bei 280° und p_{Cl_2} = 1 Atm.: W. Biltz, Fischer und Juza (10).

Klasse III:
Reaktionsarten mit drei Bestandteilen.

Sippe A_{III}:
Reaktionsarten, bestehend in einer vollständigen Vereinigung der drei Bestandteile oder den entgegengesetzt gerichteten Zersetzungsvorgängen.

Das dieser Sippe gemeinsame Reaktionsschema ist gegeben durch den Ausdruck A + B + C → ABC bzw. dem entgegengesetzten Reaktionsverlauf. Rein mathematisch betrachtet, sollten in dieser Familie 60 Reaktionsarten möglich sein, die folgendermaßen gekennzeichnet sind:

RA	1 (2)	s + s + s ⟷ s	RA	21 (22)	s + s + s ⟷ f	RA	41 (42)	s + s + s ⟷ g
	3 (4)	f + f + f ⟷ s		23 (24)	f + f + f ⟷ f		43 (44)	f + f + f ⟷ g
	5 (6)	g + g + g ⟷ s		25 (26)	g + g + g ⟷ f		45 (46)	g + g + g ⟷ g
	7 (8)	s + s + f ⟷ s		27 (28)	s + s + f ⟷ f		47 (48)	s + s + f ⟷ g
	9 (10)	s + s + g ⟷ s		29 (30)	s + s + g ⟷ f		49 (50)	s + s + g ⟷ g
	11 (12)	f + f + s ⟷ s		31 (32)	f + f + s ⟷ f		51 (52)	f + f + s ⟷ g
	13 (14)	f + f + g ⟷ s		33 (34)	f + f + g ⟷ f		53 (54)	f + f + g ⟷ g
	15 (16)	g + g + s ⟷ s		35 (36)	g + g + s ⟷ f		55 (56)	g + g + s ⟷ g
	17 (18)	g + g + f ⟷ s		37 (38)	g + g + f ⟷ f		57 (58)	g + g + f ⟷ g
	19 (20)	s + f + g ⟷ s		39 (40)	s + f + g ⟷ f		59 (60)	s + f + g ⟷ g

Man sieht, daß diese Sippe sich zwanglos in drei Familien teilt, wobei der eine der aus drei Bestandteilen zusammengesetzte Stoff starr (RA 1 bis 20), bei der zweiten flüssig (RA 21 bis 40) und bei der dritten gasförmig (RA 40 bis 60) ist.

Wir heben einige gut untersuchte bzw. technisch wichtige Reaktionsarten hervor:

RA 1: A starr + B starr + C starr → ABC starr.
Beispiel: 5 CaO + SiO_2 + P_2O_5 → $Ca_4P_2O_9$.

$CaSiO_3$. (Konverter Prozeß bei Verarbeitung phosphorreichen Eisens.)

RA 10: ABC starr → A starr + B starr + C gasförmig.

Beispiele: $K_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2\,KCl + 2\,Cl_2$; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O \rightarrow KCl + MgCl_2 + 6\,H_2O$-Dampf.

RA 16: ABC starr → A starr + B gasförmig + C gasförmig.

Beispiele: $(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2\,NH_4Cl$-Dampf $+ 2\,Cl_2$.

$3\,(Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O)$; Kaolin $\rightarrow 3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$; Mullit $+ 4\,SiO_2$; Kristobalit $+ 6\,H_2O$ gasförmig.

RA 19: A starr + B flüssig + C gasförmig → ABC starr.

Beispiel: $4\,Fe + aq + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 \cdot aq$; W. J. Müller und Machu (43); W. J. Müller (168).

RA 23 stellt die Vorgänge bei dem Vermischen dreier Flüssigkeiten und RA 45 die Vorgänge bei dem Vermischen dreier Gase dar.

RA 38: ABC flüssig → A gasförmig + B gasförmig + C flüssig.

Elektrolyse einer mit Wasser verdünnten Schwefelsäure ($A = H_2$, $B = O_2$, $C = H_2SO_4$).

Sippe B_{III}: Verdrängungsvorgänge.

Das dieser Familie gemeinsame Reaktionsschema ist gegeben durch den Ausdruck AB + C → AC + B. Zu der Zahl der hier denkbaren Reaktionsarten gelangt man durch folgende Überlegung:

Die beiden reagierenden Stoffe AB und C können in folgenden Aggregatpaaren auftreten: s/s, s/f, s/g, f/s, f/f, f/g, g/s, g/f und g/g. Hierbei darf beispielsweise s/f nicht als identisch mit f/s angenommen werden, da der Stoff AB in der Reaktion eine andere Funktion als der Stoff C hat. Jede dieser 9 Kombinationen kann wieder als Reaktionsprodukt eine dieser 9 Kombinationen liefern, so daß also insgesamt 81 Reaktionsarten resultieren. Da jedesmal die entgegengesetzte Reaktionsrichtung auch ein Verdrängungsvorgang des gleichen Typs ist, so sind die rückläufigen Vorgänge in dieser Berechnung bereits enthalten.

Numerierung für die Reaktionsarten der Verdrängungsvorgänge.

1	ss → ss	19	sf → sf	35	sg → sg	49	fs → fs	61	ff → ff	79	gs → gs
3	ss → sf	21	sf → sg	37	sg → fs	51	fs → ff	63	ff → fg	81	gs → gf
4	sf → ss	22	sg → sf	38	fs → sg	52	ff → fs	64	fg → ff	82	gf → gs
5	ss → sg			39	sg → ff	53	fs → fg			83	gs → gg
6	sg → ss	23	sf → fs	40	ff → sg	54	fg → fs	65	ff → gs	84	gg → gs
		24	fs → sf	41	sg → fg			66	gs → ff		
7	ss → fs	25	sf → ff	42	fg → sg	55	fs → gs	67	ff → gf		
8	fs → ss	26	ff → sf			56	gs → fs	68	gf → ff	85	gf → gf
9	ss → ff	27	sf → fg	43	sg → gs	57	fs → gf	69	ff → gg		
10	ff → ss	28	fg → sf	44	gs → sg	58	gf → fs	70	gg → ff	87	gf → gg
11	ss → fg			45	sg → gf	59	fs → gg			88	gg → gf
12	fg → ss	29	sf → gs	46	gf → sg	60	gg → fs				
		30	gs → sf	47	sg → gg			71	fg → fg		
13	ss → gs	31	sf → gf	48	gg → sg					89	gg → gg
14	gs → ss	32	gf → sf					73	fg → gs		
15	ss → gf	33	sf → gg					74	gs → fg		
16	gf → ss	34	gg → sf					75	fg → gf		
17	ss → gg							76	gf → fg		
18	gg → ss							77	fg → gg		
								78	gg → fg		

Der obigen Übersicht entnimmt man beispielsweise, daß die Reaktionsart AB starr + C flüssig → AC starr + B starr die Nummer 4 trägt.

RA 1: AB starr + C starr → AC starr + B starr.

$CuSO_4 + BaO \rightarrow BaSO_4 + CuO$; $CoO \cdot Co_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnO \cdot Co_2O_3 + CoO$ Hedvall (118, 128), Hedvall und Nilsson (24); Serra (62). — $Pb_2SiO_4 + 2\,CaO \rightarrow Ca_2SiO_4 + 2\,PbO$.

RA 3: AB starr + C starr → AC starr + B flüssig.

$2\,SO_3 \cdot 3\,HgO \cdot 2\,H_2O + HgJ_2 \rightarrow 2\,SO_3 \cdot 3\,HgO \cdot HgJ_2 + 2\,H_2O$, Paić (45).

RA 5: AB starr + C starr → AC starr + B gasförmig.

$CaCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow CaFe_2O_4 + CO_2$, Kittel und Hüttig (60), Hüttig, Funke und Kittel (88), $CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$, Jagitsch (129) (O. Hahn sche Emaniermethode), $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ reagierend mit WO_3 und MoO_3 Tammann (5), $BaCO_3$ und $CaCO_3$ reagierend mit SiO_2, MoO_3, Nb_2O_5 W. Jander und Mitarbeiter (21, 130), Balarew und Srebrow (31); $BaCO_3$ reagierend mit Al_2O_3 Grube und Heintz (85), $CaSO_4$ und SiO_2 Adadurow, Galamajewa und Gernet (33), ZnO und Kaolin Rieke und Pasch (79), $CaCO_3$ und SiO_2 Pole und N.W.Taylor (84) und viele andere Beispiele. Mehrfach wurde ein Verlauf nachgewiesen demzufolge der Stoff C den Zerfall von AB katalytisch beschleunigt und daß erst später eine chemische Vereinigung zwischen A und C stattfindet.

RA 13: AB starr + C starr → AC gasförmig + B starr.

Beispiel: FeO + C → CO + Fe, Endô (134). Die Vorgänge $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ sind nach den röntgenspektroskopischen Untersuchungen sehr vielgestaltig charakterisiert und sind den entsprechenden Oxydationsprozessen völlig invers.

RA 23: AB starr + C flüssig → AC flüssig + B starr.

Beispiel: $SiO_2 \cdot aq$ + Azeton → Azeton/aq + SiO_2. Über die Theorie der Ausschüttelung vgl. Fricke und Hüttig (116) (S. 581—587).

RA 24: AB flüssig + C starr → AC starr + B flüssig.

Beispiel: $Cl_2 \cdot aq + 2\,Ag \rightarrow AgCl + aq$.

RA 35: AB starr + C gasförmig → AC starr + B gasförmig.

Beispiel: $6\,FeCO_3 + O_2 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + 6\,CO_2$.

RA 38: AB flüssig + C starr → AC starr + B gasförmig.

Beispiel: $H_2SO_4 + 2\,K \rightarrow K_2SO_4 + H_2$ bei vollständiger Abwesenheit von Wasser.

RA 43: AB starr + C gasförmig → AC gasförmig + B starr.

Beispiel: $3\,Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow H_2O$-Dampf + Fe_3O_4. Tschufaroff (Chufarow) und Mitarbeiter (117, 81, 94), Huber (125), Ubbelohde (35), Djatschkovsky (112) (Reduktionsmechanismus feindisperser Oxyde). — Anderes Beispiel: $ZrO_2 \cdot xH_2O + NH_3$ gasförmig → $ZrO_2 + H_2O/NH_3$ gasförmig; Prinzip der Saugwirkung durch chemische Affinität, Hüttig und Strial (29); über den Einfluß von Fremdgasen auf den langsamen Zerfall von NaN_3 vgl. Audubert und Mattler (135). Die katalytischen Wirksamkeiten des zurückbleibenden Körpers B starr sind sehr abhängig von dem Gas C, in welchem er sich gebildet hat; „Weichenstellereffekt" Kostelitz und Hüttig (38), E. Müller und Schwabe (12).

RA 44: AB gasförmig + C starr → AC starr + B gasförmig.

Beispiele: 4 H_2O-Dampf + 3 Fe → Fe_3O_4 + 4 H_2. — 2 CO + 3 Ni → $Ni_3C + CO_2$. (Hier ist A = Kohlenstoff, B = Kohlendioxyd, AB = Kohlenmonoxyd, C = Nickel.) Anderes Beispiel: $N_2O + BaO \rightarrow BaO_2 + N_2$.

RA 49: AB flüssig + C starr → AC flüssig + B starr.

Beispiel: $CuSO_4$ aq + Fe → $FeSO_4$ aq + Cu. Ein anderes Beispiel ist das galvanische Daniell-Element.

RA 51: AB flüssig + C starr → AC flüssig + B flüssig.

Beispiel: PbS (geschmolzen) + Fe → FeS + Pb.

RA 52: AB flüssig + C flüssig → AC flüssig + B starr.

Beispiel: $BiCl_3 \cdot 3\,H_2O$ aq + aq' → (3 HCl aq + aq') + $Bi(OH)_3$, also der einfache Fall einer Hydrolyse. Die Rechtmäßigkeit der Einordnung dieses Typs in die Klasse III (und nicht IV) ist sofort einleuchtend, wenn man die folgende Schreibweise benützt:
$3\,HCl\,aq \cdot Bi(OH)_3 + aq' \rightarrow 3\,HCl\,aq \cdot aq' + Bi(OH)_3$.
Ebenso gehört hierher die Ausfällung eines Metall-oxydhydrats aus seiner wässeriger Salzlösung durch die wässerige Lösung einer Base, z. B. 6 HCl aq · Al_2O_3 aq' + 6 NH_3 aq'' → 6 HCl aq · 6 NH_3 aq'' + Al_2O_3 aq'. Über die Hydrolysenvorgänge besteht ein sehr umfangreiches Schrifttum, vgl. z. B. Heukeshoven und Winkel (39), Dawson (126), zahlreiche grundlegende Veröffentlichungen von Feitknecht u. a. m. — Vgl. RA 20 der Sippe C_{IV}. — Die Vorgänge der Dialyse gehören einer etwas abgeänderten Reaktionsart an.

RA 53: AB flüssig + C starr → AC flüssig + B gasförmig.

Beispiel: H_2SO_4 aq + Zn → $ZnSO_4$ aq + H_2 (A = SO_4 aq, B = H_2, C = Zn). Anderes Bei-

spiel: $6\,HCl \cdot aq + 2\,Al \rightarrow 2\,AlCl_3\,aq + 3\,H_2$ (A = Claq, B = H, C = Al). Über die Geschwindigkeit der Auflösung und Korrosion von Metallen: Centnerszwer (167), Centnerszwer und Straumanis (46), Urmánczy (142). Weiteres Beispiel: $6\,HCl\,aq\,(C_6H_5N) + 2\,Al \rightarrow 2\,AlCl_3\,aq\,(C_6H_5N) + 3\,H_2$ (A = Cl aq · C_6H_5N, B = H, C = Al), Jenkel und Woltmann (123).

RA 54: AB flüssig + C gasförmig → AC flüssig + B starr.

Beispiel: $2\,JK\,aq + Cl_2 \rightarrow 2\,ClK\,aq + J_2$ (A = 2 K aq, B = 2 J, C = Cl_2).

RA 71: AB flüssig + C gasförmig → AC flüssig + B gasförmig.

Beispiel: CaJ_2 (Schmelze) + $Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + J_2$.

RA 88: AB gasförmig + C gasförmig → AC gasförmig + B starr.

Beispiel: $CH_4 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + C$.

Sippe C_{III}:
Reaktionsarten des vollständigen Verbrennungstyps und deren Umkehrungen.

In dieser Sippe fassen wir die Reaktionen von dem allgemeinen Schema $AB + xC \rightarrow AC_y + BC_z$ bzw. deren Umkehrungen zusammen. Zu der Zahl der hier denkbaren Reaktionsarten gelangen wir durch folgende Überlegung: die beiden reagierenden Stoffe AB und C können in folgenden Aggregatpaaren auftreten: s/s, s/f, s/g, f/s, f/f, f/g, g/s, g/f und g/g. Auch hier darf beispielsweise s/g und g/s nicht als identisch angenommen werden. Aus jedem dieser Paare kann wieder jedes der angegebenen Paare bei der Reaktion entstehen, so daß insgesamt $9 \times 9 = 81$ Reaktionsarten resultieren würden. Da aber in dieser Sippe den entstehenden Stoffen AC_y und BC_z formal die gleiche Stellung zukommt, so sind hier die Kombinationen s/f und f/s, ferner s/g und g/s und f/g und g/f gleichwertig, so daß sich tatsächlich nur $6 \times 9 = 54$ Reaktionsarten errechnen. Da nun hier — im Gegensatz zu der vorigen Sippe — der entgegengesetzte Richtungssinn der Reaktion nicht den gleichen Typus ergibt, so ist die Zahl der hier denkbaren Reaktionsarten $= 2 \times 54 = 108$.

Wir verzichten einstweilen auf die Aufstellung eines durchnumerierten Verzeichnisses dieser Reaktionsarten und begnügen uns im nachfolgenden einige Beispiele anzuführen.

RA: AB starr + xC starr → AC_y starr + BC_z starr.

In dieser Reaktionsart würde möglicherweise verlaufen $CaO \cdot Al_2O_3 + x\,MoO_3 \rightarrow CaO \cdot y\,MoO_3 + Al_2O_3 \cdot z\,MoO_3$. —

RA: AB starr + xC gasförmig → AC_x starr + BC_z starr.

Beispiel: $4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$ (Pyritabröstung).

RA: AB flüssig + xC gasförmig → AC_y gasförmig + BC_z flüssig.

Beispiel: $2\,C_6H_6 + 15\,O_2 \rightarrow 12\,CO_2 + 6\,H_2O$.

RA: AB gasförmig + xC gasförmig → AC_y gasförmig + BC_z flüssig.

Beispiel: $CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$.

RA: AB gasförmig + xC gasförmig → AC_y starr + BC_z flüssig.

Beispiel: $SiH_4 + 2\,O_2 \rightarrow SiO_2 + 2\,H_2O$.

RA: AC_y gasförmig + BC_z gasförmig → AB flüssig + xC starr.

Beispiel: $2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 2\,H_2O + 3S$.

Sippe D_{III}:
Vorgänge mit drei Bestandteilen, welche sich vorwiegend auf die Phasengrenzflächen beschränken.

Es dürfte einstweilen zulässig sein, die in den drei vorangehenden Sippen behandelten Reaktionsarten in eine einzige Sippe zusammenzuschließen, wenn es sich nur um die Betrachtung der Vorgänge in den Phasengrenzflächen handelt. Die klaren Kennzeichen, welche eine Zuteilung eines Vorganges zu den Sippen A_{III} oder B_{III} oder C_{III} ermöglichen, werden in bezug auf die Veränderungen in den Phasengrenzflächen weniger eindeutig. Es handelt sich hier meist um Fragen der Oberflächenspannung an Systemen mit drei Bestandteilen.

In der Sippe der Verdrängungsvorgänge (B_{III}), jedoch mit vorwiegend zweidimensionalem Wirkungsbereich, ist fraglos die wichtigste Reaktionsart die Adsorption eines gelösten Stoffes durch einen festen Stoff. Ein Beispiel hierzu wäre etwa die Adsorption von Methylenblau aus seiner wässerigen Lösung durch festes Zinkoxyd. An der Phasengrenze flüssig/starr spielt sich also der Vorgang AB flüssig + C starr → AC starr + B flüssig ab. Es ist dies also formal der gleiche Vorgang, wie er in der Sippe B_{III} für die Reaktionsart 24 Gültigkeit hat, nur daß diesmal der Vorgang in der Phasengrenzfläche stecken ge-

blieben ist, sei es weil der Reaktionswiderstand zu groß wurde, sei es weil dort der thermodynamisch bedingte Endzustand liegt. Mit der Betrachtung der Adsorption als Vorstufe einer chemischen Verbindung hat sich V. Kohlschütter befaßt. Die Literatur über diese Art von Adsorptionsvorgängen, namentlich auch an kolloiden Stoffen, ist riesig, und es kann nur auf die Lehrbücher der Kolloidchemie verwiesen werden.

Sippe E_{III}:
Reaktionsarten mit drei Bestandteilen, wovon der eine Bestandteil als Katalysator wirksam ist.

Jede der Klasse II zugeteilten Reaktionsarten kann einen anderen Verlauf nehmen, wenn sie in Gegenwart einer dritten Komponente als Katalysator erfolgt. Von größerem Interesse sind von diesem Gesichtspunkt aus diejenigen Reaktionsarten der Klasse II, bei welchen nicht bereits ein Bestandteil nur Katalysator ist, also die in die Sippen A_{II}, B_{II} und C_{II} gehörigen Vorgänge. Hierzu möge ein Beispiel gegeben werden:

RA: A starr + B starr + C gasförmig → AB starr + C gasförmig.

Beispiele: $ZnO + Cr_2O_3 + NH_3 \rightarrow ZnCr_2O_4 + NH_3$ Hüttig, Cassirer und Strotzer (101); $CaO + SiO_2 + H_2O$-Dampf → $CaSiO_3 + H_2O$-Dampf, W. Jander und Stamm (14). Es handelt sich also hier um die Reaktionsart 1 der Sippe A_{II}, nur daß die Gegenwart eines „Fremdgases" verändernd auf die bei der Reaktion durchschrittenen Zwischenzustände wirkt.

RA: A starr + B gasförmig + C gasförmig → AB starr + C gasförmig.

Metall fest + Jod-Dampf + H_2O-Dampf → Metalljodid fest + H_2O-Dampf; Solovjev (97). Vgl. RA 5 der Sippe A_{II}. — Hierher gehört auch die Veränderbarkeit der Haftfestigkeit zweier Metallflächen durch die Gegenwart verschiedener Gase; Holm und Kirschstein (100), vgl. Sippe C_{II}.

RA: AB starr + C starr → A starr + B gasförmig + C starr.

Beispiel: $CaCO_3 + MgO \rightarrow CaO + CO_2 + MgO$; Hüttig (111) (Kapitel 11), vgl. RA 6 der Sippe A_{II}.

In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf die Theorie von Glasstone (104) über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Angaben von N. W. Taylor (65) bezüglich der Einwirkung von Gasen, Wasserdampf und festen Fremdstoffen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

RA: AB flüssig + C starr → A flüssig + B gasförmig + C starr.

Beispiel: H_2O_2 aq + Pt → H_2O aq + $^1/_2 O_2$ + Pt.

RA: A starr + B starr + C gasförmig (Zustand x) → A starr + B starr + C gasförmig (Zustand y).

Beispiel: $ZnO + Cr_2O_3 + (2 H_2O + CO) \rightarrow ZnO + Cr_2O_3 + CH_3OH$. Allgemein die Katalyse eines gasförmigen Substrates durch „Mischkatalysatoren", welche sich aus zwei Bestandteilen zusammensetzen.

Für eine Systematik erscheint folgender Sachverhalt grundsätzlich wichtig: Der Katalysator ist insofern immer Reaktionsteilnehmer, als er sich an den Vorgängen in den Phasengrenzen beteiligt, also als Reaktionspartner beispielsweise im Sinne der vorangehend unter Sippe D_{III} besprochenen Vorgänge gelten muß. Häufig genügt aber nur eine geringfügige Veränderung in den äußeren Umständen, um aus dem Katalysator einen Reaktionspartner im Sinne der klassischen Chemie zu machen. So wird beispielsweise BaO den N_2O-Zerfall bei niederen Drucken nach der Gleichung $2 BaO + 2 ON_2 \rightarrow 2 BaO + O_2 + 2 N_2$ (Reaktion α) katalysieren. Bei höheren Drucken wird er jedoch an dem Vorgang nach der Gleichung $2 BaO + 2 ON_2 \rightarrow 2 BaO_2 + 2 N_2$ (Gleichung β) als Reaktionspartner teilnehmen. Im letzteren Fall reicht die Affinität des BaO zu dem an N_2 gebundenen Sauerstoff aus, um ihm den N_2 wegzunehmen und sich selbst damit zu BaO_2 zu verbinden; im ersteren Fall reicht diese Affinität nur aus, um das N_2O aufzulockern, also zerfallsbereit zu machen, nicht aber auch noch um eines der Zerfallsprodukte an sich zu binden. Im ersteren Fall ist also BaO das, was ein jeder Katalysator ist, nämlich der um seine Beute geprellte Räuber oder der „betrogene Betrüger". — Wir wollen den Reaktionsverlauf β als die „Stammreaktion" und den Reaktionsverlauf α als eine hiervon abgeleitete katalytische Reaktion bezeichnen. Es erscheint uns bei jeder katalysierten Reaktion durchaus vernünftig, nach der zugehörigen Stammreaktion und deren Realisierbarkeit zu fragen. Daß wir bei der vorliegenden Systematik nicht, so wie wir es ursprünglich beabsichtigten, die Stammreaktion und die zugehörigen hiervon abgeleiteten katalytischen Reaktionen in ein zwangsläufig gegebenes Verwandtschaftsverhältnis gesetzt haben, hat manche

Gründe, nicht zuletzt den, daß bei einer Systematik, welche sich um eine allgemeine Anerkennung bemüht, auch nur allgemein anerkannte Grundsätze zur Anwendung gelangen dürfen. Von der Anerkennung der obigen Auffassung einer katalysierten Reaktion und ihrer Zuordnung zu einem Stammvorgang können wir einstweilen aber bestenfalls nur sagen, daß darüber hierorts noch nichts Nachteiliges bekannt ist.

Klasse IV:
Reaktionsarten mit vier Bestandteilen.

Hier müssen wir zumindest mit Sippen von folgender Charakteristik rechnen:

Sippe A_{IV}: $A + B + C + D \longleftrightarrow ABCD$.
Sippe B_{IV}: $AB + C + D \longleftrightarrow ACD + B$.
Sippe C_{IV}: $AB + CD \longleftrightarrow AC + BD$.
Sippe D_{IV}: $AB + CD \longleftrightarrow AC + B + D$.
Sippe E_{IV}: $A + B + C + D \longleftrightarrow AB + CD$ (= Koppelung zweier Reaktionen der Klasse II).
Sippe F_{IV}: $AB_x + CB_y + D \longleftrightarrow DB_z + A + B$.
Sippe G_{IV}: $AB + C + D_x \longleftrightarrow ACD_y + BD_y$.
Sippe H_{IV}: $ABC_u + DC_x \longleftrightarrow AC_y + DBC_z$.
Sippe I_{IV}: Reaktionsarten, bei welchen ein Bestandteil als Katalysator wirkt.

Sippe A_{IV}:

RA: ABCD starr → A starr + B starr + C starr + D gasförmig.

Beispiel: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2\,CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Polyhalit) → $K_2SO_4 + MgSO_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O$-Dampf.

Sippe B_{IV}:

Beispiele für hierher gehörende Reaktionsarten:

RA: AB starr + C starr + D starr → ACD starr + B gasförmig.

Beispiel: $5\,CaCO_3 + SiO_2 + P_2O_5 \rightarrow Ca_4P_2O_9 \cdot CaSiO_3 + 5\,CO_2$ ($A = CaO$, $B = CO_2$, $C = SiO_2$, $D = P_2O_5$).

RA: AB starr + C flüssig + D gasförmig → ACD starr + B starr.

Beispiel: $4\,FeS + aq + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3\,aq + 4\,S$; ($A = Fe$, $B = S$, $C = aq$, $D = O_2$).

Das Beispiel einer Reaktionsart, welche in entgegengesetzter Richtung verläuft, ist

RA: ACD starr + B starr → AB starr + C starr + D gasförmig.

Beispiel: $2\,Ag_2SO_4 + 2\,CaO \rightarrow 2\,CaSO_4 + 4\,Ag + O_2$ ($A = SO_3$, $B = CaO$, $C = Ag$, $D = O_2$), Hedvall (128).

Sippe C_{IV}:
Wechselzersetzung nach der Form AB + CD → AC + BD.

Die reagierenden Stoffe können in folgenden 6 Aggregatpaaren auftreten: s/s, s/f, s/g, f/f, f/g, g/g. Da die reagierenden Stoffe AB und CD (und analog die entstehenden Stoffe AC + BD) formal betrachtet die gleiche chemische Funktion haben, so ergibt sich durch Variation in der Reihenfolge der Aggregatangabe keine neue Reaktionsart. Es ist also beispielsweise s + f → s + s identisch mit f + s → s + s. Jede der 6 Kombinationen kann wieder als Reaktionsprodukte jede dieser Kombinationen ergeben, so daß also insgesamt $6 \times 6 = 36$ Reaktionsarten denkbar sind. Da die Gleichung symmetrisch ist, so sind hierin auch die Vorgänge mit entgegengesetzter Reaktionsrichtung inbegriffen.

Numerierung für die Reaktionsarten der Wechselzersetzung.

RA 1	ss → ss	RA 7	ss → ff	RA 13	sf → sf	RA 31	ff → ff
		8	ff → ss				
3	ss → sf	9	ss → fg	15	sf → sg	33	ff → fg
4	sf → ss	10	fg → ss	16	sg → sf	34	fg → ff
5	ss → sg	11	ss → gg	17	sg → sg	35	ff → gg
6	sg → ss	12	gg → ss			36	gg → ff
				19	sf → ff	37	fg → fg
(ss ←→ sx)		(ss ←→ xy)		20	ff → sf		
				21	sf → fg	39	gg → fg
				22	fg → sf	40	fg → gg
				23	gg → sf	41	gg → gg
				24	sf → gg		
				25	sg → ff	(RA ohne s)	
				26	ff → sg		
				27	sg → fg		
				28	fg → sg		
				29	sg → gg		
				30	gg → sg		
				(sx ←→ yz)			

Einige Beispiele für die hierher gehörenden Reaktionsarten sind:

RA 1: AB starr + CD starr → AC starr + BD starr.

Beispiel: BaO starr + $PbCl_2$ starr → $BaCl_2$ starr + PbO starr. Hedvall und Gustafsson (6), Hedvall (128).

RA 13: AB starr + CD flüssig → AC starr + BD flüssig.

Beispiel: ZnO + H_2SO_4 → $ZnSO_4$ + H_2O; Budnikoff (15) oder NaCl starr + $AgNO_3$ aq → AgCl + HNO_3 · aq.

RA 15: AB starr + CD flüssig → AC starr + BD gasförmig.

Beispiel: $CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2C_2$.

RA 17: AB starr + CD gasförmig → AC starr + BD gasförmig.

Beispiel: PbO + H_2S → PbS + H_2O; Tschufarow und Loschwitzkaja (57).

RA 19: AB starr + CD flüssig → AC flüssig + BD flüssig.

Beispiel: $CaSO_4$ + Na_2CO_3 → Na_2SO_4 + $CaCO_3$ (Schmelzaufschluß des $CaSO_4$ mit Soda).

RA 20: AB flüssig + CD flüssig → AC starr + BD flüssig.

Beispiele: $AgNO_3$ · aq + HCl · aq′ (beides wässerige Lösungen) → AgCl starr + HNO_3 aq · aq′ (A = Ag, B = NO_3 aq, C = Cl, D = Haq′). — $CuSO_4$aq (Lösung) + H_2Saq′ (Lösung) → CuS starr + H_2SO_4 aq · aq′. — $BiCl_3$ aq + 3 NaOH · aq′ → $Bi(OH)_3$ + 3 NaCl aq · aq′ (A = Bi, B = Cl_3 aq, C = 3 OH, D = Na_3 aq′). Der feste Körper kann durch zahlreiche Zwischenzustände hindurchgehen: Übersättigung, Sol, Koagulation, Gel. — Kolloidchemie des Analytikers. — Abhängigkeit der Zwischenformen von dem Medium; vgl. z. B. Matsumoto (121).

RA 22: AB flüssig + CD gasförmig → AC starr + BD flüssig.

Beispiel: $AgNO_3$aq (wässerige Lösung) + HCl gasförmig → AgCl + HNO_3aq (A = Ag, B = NO_3aq, C = Cl, D = H) oder 2 $AgNO_3$aq + H_2S gasförmig → Ag_2S + 2 HNO_3. — Theorie der Ionen und des Löslichkeitsproduktes.

RA 26: AB flüssig + CD flüssig → AC starr + BD gasförmig.

Beispiel: $SiCl_4 + 4\,H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4\,HCl$; Dawson und Dyron (50).

Sippe D_{IV}:

Beispiel: AB starr + C starr + D gasförmig → AC starr + BD gasförmig. — $CaSO_4$ + SiO_2 + H_2O-Dampf → $CaSiO_3$ + H_2SO_4-Dampf (v. Bischoff). — $CaSO_4$ + SiO_2 + Cl_2 → $CaSiO_3$ + (SO_3 + Cl_2), Budnikow und Kreč (109).

Sippe E_{IV}:

RA: AB starr + CD starr → A starr + B starr + C starr + D gasförmig.

Beispiel: 2 Fe_2O_3 · 3 SiO_2 + 2 Ag_2CO_3 → 2 Fe_2O_3 + 6 SiO_2 + 4 Ag + (O_2 + CO_2).

Sippe F_{IV}:

Das Beispiel einer hierher gehörenden Reaktionsart ist AB_x starr + CB_y starr + D gasförmig → DB_z gasförmig + A starr + B starr.

Beispiel: NiO + WO_3 + 4 H_2 → 4 H_2O + Ni + W = gekoppelte Reduktion zweier Oxyde. Schwer reduzierbare Oxyde sind in Gegenwart von NiO leichter reduzierbar; Grassmann und Kohlmeyer (73).

Sippe G_{IV}:

RA: AB starr + C starr + D_x gasförmig → ACD_y starr + BD_z starr.

Beispiel: 2 Cu · Sn + 2 CaO + 3 O_2 → 2 $CaSnO_3$ + 2CuO (A = Sn, B = Cu, C = CaO, D = O_2), Hedvall und Ilander (22), Hedvall (128).

RA: AB starr + C gasförmig + D_x starr → ACD_y starr + BD_z gasförmig.

Beispiel: BaO + N_2 + 2 C → $BaCN_2$ + CO.

Sippe H_{IV}:

Beispiel: ABC_u starr + DC_x flüssig → AC_y starr + DBC_z flüssig. $Al_2(SO_4)_3$ · 18 H_2O (Kristall) + 6 NH_4OH aq (Lösung) → 2 $Al(OH)_3$ + 3 $(NH_4)_2SO_4$ aq (A = Al_2O_3, B = SO_3, C = H_2O, D = $(NH_4)_2O$); Kohlschütter und Neuenschwander (3); typische topochemische Reaktion; vgl. den zusammenfassenden Bericht von Feitknecht (17).

Sippe I_{IV}:

Reaktionsarten, bei welchen ein Bestandteil als Katalysator wirkt.

RA: ABC flüssig + D starr → A starr + B flüssig + C gasförmig + D starr.

Beispiel: $Ca(HCO_3)_2$ aq + Al_2O_3 → $CaCO_3$ + aq + CO_2 + Al_2O_3. (A = $CaCO_3$, B = aq, C = CO_2, D = Al_2O_3), Kinetik und Katalyse dieses Vorganges: Stumper (66).

RA: AB starr + C starr + D starr → AC starr + B gasförmig + D starr.

Beispiel: $CaSO_4 + SiO_2 + Na_2SO_4 \rightarrow CaSiO_3 + SO_3 + Na_2SO_4$. Budnikov und Kreč (109).

Klasse V:
Reaktionsarten mit fünf Bestandteilen.

Hier wollen wir uns einstweilen mit dem Hinweis auf einige hierher gehörende Reaktionsarten begnügen.

RA: ABC_x flüssig + DEC_y flüssig → AE starr + DB starr + C_z flüssig.

Beispiel: $BaCl_2$ aq + Ag_2SO_4 aq → $BaSO_4$ + 2 AgCl + 2 aq (A = Ba, B = Cl, C = aq, D = Ag, E = SO_4).

RA: ABC_u flüssig + DBC_x flüssig + EC_y flüssig → AD starr + EBC_z flüssig.

Beispiel: $FeCl_3$ aq (Lösung) + $AlCl_3$ aq (Lösung) + 6 NH_4OH aq · (Lösung) → $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ + 6 NH_4Cl aq (Lösung). — (A = Fe_2O_3, B = HCl, C = H_2O [aq], D = Al_2O_3, E = NH_3); Yosimura, Kosobe und Itô (91).

RA: AB flüssig + CD flüssig + E starr (hoch dispers) → AC starr + BD flüssig + E starr (hoch dispers).

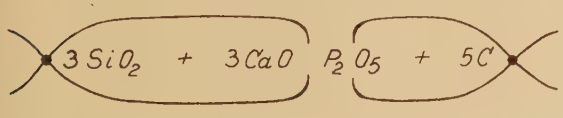
Beispiel: $CuSO_4$ aq + H_2S aq + Schutzkolloid → CuS + H_2SO_4 $(aq)_2$ + Schutzkolloid.

RA: ABC starr + D starr + EDC starr → ADC starr + EB starr + DC gasförmig.

Beispiel: $Na_2SO_4 + 4C + CaSO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 4CO$. (A = Na, B = S, C = O, D = C, E = Ca) = Leblanc Sodaprozeß.

RA: ABC starr + D starr + E starr → AD starr + CE gasförmig + B.

Beispiel: Darstellung von elementarem Phosphor: $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \rightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + 2\,P$. Entsprechend dem Bild



bei welchem also die Verbindung $Ca_3(PO_4)_2 = 3\,CaO \cdot P_2O_5$ zwischen zwei Zangen genommen wird. Da auf der einen Seite das CaO von dem SiO_2, auf der anderen Seite das O_5 von dem Kohlenstoff an sich gerissen wird und nur noch das P_2 übrig bleibt, wollen wir allgemein einen solchen Effekt als „Zangeneffekt" bezeichnen. Häufig sind es außer den Verdrängungsreaktionen (Sippe B_{III}) auch die Zangenreaktionen, welche die „Stammreaktion" (vgl. S. 276) darstellen, von welcher sich bekannte katalytische Reaktionen ableiten.

Mit dem Übergang von einer Reaktionsklasse zu der nächst höheren wächst die Anzahl der denkbaren Reaktionsarten größenordnungsmäßig an. Nur von dem Standpunkt der möglichen mathematischen Variationen, Kombinationen und Permutationen betrachtet, geht dieser Anstieg unbegrenzt weiter. Unter Berücksichtigung der üblichen Vernachlässigungen wird aber die Zahl der verwirklichten Reaktionen bald ein Maximum erreichen, um dann mit weiter ansteigender Klasse wieder abzusinken. Der Versuch, eine Systematik der chemischen Reaktionsarten aufzustellen, ist von diesem Gesichtspunkt aus gar kein so hoffnungsloses Unternehmen.

Die Versuche, die chemischen Vorgänge nach Reaktionstypen einzuteilen und diese Typen in eine Systematik einzuordnen, sind so alt wie die Versuche, zu einem System der chemischen Elemente oder der chemischen Verbindungen zu gelangen. Eine Systematik ist eine Registratur, aber kein Naturgesetz. Ihre Beurteilung kann lediglich in bezug auf die Zweckmäßigkeit erfolgen, mit welcher sie ihre Materie ordnet, übersichtlich gestaltet und zu bewältigen ermöglicht. Die Zweckmäßigkeit wird nun je nach dem Arbeitsgebiet und dem Aufgabenkreis verschieden sein. Eine Systematik, welche gern eine allgemeiner anerkannte Grundlage darstellen möchte, muß bemüht sein, sich in den Schwerpunkt der manchmal auseinander strebenden Interessen zu stellen und insbesondere Brücken zu schlagen zwischen den Anforderungen des vorhandenen Besitzstandes, den Hauptrichtungen, in welchen sich die chemische Forschung fortbewegt und den Bedürfnissen der angewandten, also technischen Chemie. Da sich in dieser Beziehung die Sachlage mit der Zeit ändert, so hat auch die zweckentsprechende Systematik der Reaktionstypen schon mehrfach ihr Gesicht geändert. Die Systematik der chemischen Elemente hat seit Lothar Meyer und D. J. Mendelejeff eine Grundlage erhalten, auf welcher es nur noch eine Evolution aber keine Revolution mehr gab. Die Systematik der organischen Verbindungen hat im Beilstein und diejenigen der anorganischen Verbindungen hat in der 8. Auflage des Gmelin'schen Handbuches wohl dauerhafte Prägungen gefunden; da im letzteren Fall das Prinzip der raschen Einordnungsmöglichkeit und Auffindbarkeit über das

Prinzip der gesetzmäßigen Zusammengehörigkeit gestellt wird, so könnte daneben etwa für die Zwecke eines kritischen Handbuches noch eine zweite anders geartete Systematik erstehen.

Gegenüber den Versuchen, in ähnlicher Weise eine umfassende und folgerichtig angewandte Systematik der Reaktionsarten aufzustellen, hat sich in den letzten Jahren eine gewisse Müdigkeit und ablehnende Einstellung bemerkbar gemacht. Wohl ist in dieser Beziehung auf Teilgebieten viel Brauchbares getan und anerkannt worden — (von anderen Teilgebieten, wo dies nicht der Fall ist — wie etwa bei der Herstellung von Katalysatoren, sprechen wir hier nicht). Aber die Registraturprinzipien waren auf den verschiedenen Teilgebieten verschieden und eine gegenseitige Nutznießung war gering. Was sollten auch die Reaktionsverläufe etwa der Keramik zu den Vorgängen in der Enzymchemie oder die Reaktionen der heterogenen Katalyse zu der Gewinnung des Zuckers für eine Beziehung haben? Es ist unsere Überzeugung, daß eine solche Einstellung unrichtig, ja schädlich ist, weil sie bewußt auf eine gegenseitige Befruchtung der verschiedenen Gebiete untereinander verzichtet. Wir sagten, daß eine Systematik eine Registratur, aber kein Naturgesetz ist. Aber eine zweckentsprechende Registratur der Reaktionsarten wird die chemischen Vorgänge so ordnen, daß die Vorgänge mit gleichen oder ähnlichen Gesetzmäßigkeiten nahe beieinanderstehen oder zumindest rasch festgestellt werden können. Eine fast jahrzehntelange Beschäftigung mit diesem Gegenstand hat uns gezeigt, daß sich häufig auf diese Weise chemische Vorgänge zusammenfinden und ergänzen, welche nach dem historischen Werdegang unserer Wissenschaft oder nach den technischen Anwendungen zu völlig verschiedenen anscheinend beziehungslosen Gebieten gehören.

Die Resignation unserer Zeit gegenüber einer allgemeinen Systematik der Reaktionsarten hat wohl manche gute Gründe. Die von Hedvall und Tammann angebahnte Untersuchung der Reaktionen zwischen festen Stoffen und die Anwendung der Röntgenanalyse auf Reaktionen, an denen feste Stoffe teilnehmen, haben eine fast unübersehbare und vielleicht verwirrende Mannigfaltigkeit in die Reaktionsarten gebracht. Nun sind es aber nahezu dreißig Jahre her, daß v. Laue die Anwendung der Röntgenanalyse auf die Untersuchung der festen Stoffe erstmalig gelehrt hat; seither hat keine experimentelle Methode so wie diese den Entwicklungsgang der Chemie bestimmt. Es ist daher sicher nicht verfrüht, wenn der Fortschritt, der in erster Reihe durch die Namen Tammann, v. Laue und Hedvall gekennzeichnet ist, sich bei der Aufstellung einer allgemeinen Systematik der Reaktionsarten nun nicht mehr als Resignation, sondern als wertvolles Aufbauprinzip auswirkt.

Ein weiterer „demoralisierender" Umstand ist dadurch zustande gekommen, daß manche Begriffe, welche man sich früher von den Übrigen nur diskontinuierlich verschieden und daher eindeutig definiert und einordenbar denken konnte, sich als in einem Kontinuum von Übergängen liegend erwiesen haben. Dies gilt vor allem von einem der für jede Systematik grundlegendsten Begriffe, nämlich der „Homogenität" und „Heterogenität" [vgl. hierzu Wo. Ostwald (140)]. Zwischen einer echten Lösung gibt es über die Pseudolösung, fein und grob disperse Sole und Gele einen kontinuierlichen Übergang zu dem zweiphasigen Zustand: kristallisiert starr+flüssig. Auch diese und ähnliche Erweiterungen sind keineswegs störende Komplikationen, sondern wertvolle Bereicherungen in dem chemischen Geschehen. In bezug auf die Systematik der Reaktionsarten bedeuten sie die Möglichkeit von Vorgängen, welche kontinuierliche Zwischenglieder von zwei registrierten Reaktionsarten sind.

Wir benötigen die vorangehend umrissene Systematik als Grundlage für einige weitere von uns geplante Mitteilungen. Wir hoffen, daß sie aber auch auf der einen oder anderen chemischen Arbeitsstätte Widerhall finden könnte. Eine solche Aufstellung kann nicht jeden voll befriedigen, wir glauben, daß schon manches getan ist, wenn sie von vielen als ausreichend beurteilt wird. Sollte sie auch anderweitig Anwendung finden, so wird sie einem Anpassungs- und Läuterungsprozeß unterworfen werden. Wir sind für alle Stellungsnahmen und Vorschläge, welche wir an die Anschrift: G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3, erbitten, zu Dank verpflichtet.

Schrifttum.

Unmittelbar anschließend an die laufenden Nummern ist im nachfolgenden die Stelle des Chemischen Zentralblattes angegeben, an welcher sich der kurze zusammenfassende Bericht der genannten Arbeit befindet; so bedeutet zum Beispiel 32 II 2306 die Seite 2306 des Chemischen Zentralblattes Jahrgang 1932, II. Halbjahr. Die Arbeiten sind geordnet in der Reihenfolge, in welcher sie im Chemischen Zentralblatt erscheinen. Für die „Technik der Zusammenfassung und Beherrschung des Wissensstoffes" [„Dokumentation", vgl. Pflücke (131)] würde es beachtliche Vorteile bieten, wenn sich die Verwendung dieser Symbole auch im Text an Stelle der üblichen Fußnotennumerierung einbürgern würde.

1. 19. III. 657 K. Bennewitz, Ann. Physik (4) **59**, 193 (1919).
2. 19. IV. 405 V. Kohlschütter und G. Walther, Z. Elektrochem. **25**, 159 (1919).
3. 24. I. 1010 V. Kohlschütter und N. Neuenschwander, Z. Elektrochem. **29**, 246 (1923).
4. 26. I. 611 A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 345 (1925).
5. 26. I. 807 G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 21 (1925).
6. 28. I. 631 J. A. Hedvall und E. Gustafsson, Svensk Kem. Tidskr. **39**, 280 (1927).
7. 28. I. 654 Wo. Ostwald und H. Schmidt, Kolloid-Z. **43**, 276 (1927).
8. 28. II. 633 W. Biltz, G. A. Lehrer und K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **172**, 292 (1928).
9. 28. II. 2499 G. F. Hüttig und M. Lewinter, Angew. Chem. **41**, 1034 (1928).
10. 29. I. 343 W. Biltz, W. Fischer und R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 121 (1928).
11. 29. I. 600 S. Roginsky und E. Schulz, Z. phys. Chem. Abt. A. **138**, 21 (1928).
12. 29. II. 2 E. Müller und K. Schwabe, Z. Elektrochem. **35**, 165 (1929).
13. 30. I. 4 G.-M. Schwab und E. Pietsch, Z. Elektrochem. **35**, 573 (1929).
14. 30. II. 350 W. Jander und W. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 65 (1930).
15. 30. II. 2360 P. P. Budnikoff, Z. anorg. allg. Chem. **191**, 79 (1930).
16. 30. II. 2478 Ch. Slonim, Z. Elektrochem. **36**, 439 (1930).
17. 31. I. 3533 W. Feitknecht, Fortschr. Chem. Phys. u. phys. Chem. **21** (A), H. 2, 1 (1930).
18. 31. II. 188 J. A. Hedvall und P. Sjöman, Z. Elektrochem. **37**, 130 (1931).
19. 31. II. 815 G.-M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik (Berlin 1931).
20. 31. II. 1904 R. E. Liesegang, Kolloidchemie des Glases (Dresden u. Leipzig 1931).
21. 32. I. 1749 W. Jander und E. Hoffmann, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 135 (1931).
22. 32. I. 1750 J. A. Hedvall und F. Ilander, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 373 (1932).
23. 32. II. 9 M. Wolfke und J. Mazur, Z. Physik **74**, 110 (1932).
24. 32. II. 191 J. A. Hedvall und T. Nilsson, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 425 (1932).
25. 32. II. 2306 W. Geilmann, W. Klemm und K. Meisel, Naturwiss. **20**, 639 (1932).
26. 32. II. 3663 G. F. Hüttig, A. Meller und E. Lehmann, Z. physik. Chem. Abt. B. **19**, 1 (1932).
27. 33. I. 397 U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1821 (1932).
28. 33. I. 890 V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta **15**, 1425 (1932).
29. 33. I. 1100 G. F. Hüttig und K. Strial, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 249 (1932).
30. 33. I. 1563 W. H. Zachariasen, Fortschr. Mineral. Kristallogr. Petrogr. **17**, 451 (1932).
31. 33. I. 1566 D. Balarew und B. Srebrow, Kolloid-Z. **61**, 344 (1932).
32. 33. I. 1920 N. Parravano und O. d'Agostino, Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. (6), **16**, 186 (1932).
33. 33. I. 2213 J. E. Adadurow, L. Galamajewa und D. W. Gernet, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. **5**, 736 (1932).
34. 33. I. 2358 A. A. Balandin, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. **2** (64), 166 (1932).
35. 33. I. 3157 A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc. **29**, 532 (1933).
36. 33. I. 3870 G. Tammann, Der Glaszustand (Leipzig 1933).
37. 33. II. 325 K. Fischbeck, Z. Elektrochem. **39**, 316 (1933).
38. 33. II. 656 O. Kostelitz und G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **39**, 362 (1933).
39. 33. II. 1129 W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 1 (1933).
40. 33. II. 1825 W. J. Müller, Chem. Fabrik **6**, 333 (1933).
41. 33. II. 2493 H. Zocher und M. Jacobowitz, Kolloid-Beih. **37**, 427 (1933).
42. 33. II. 2494 Lothar Meyer, Z. Physik **75**, 421 (1932).
43. 34. I. 351 W. J. Müller und W. Machu, Z. physik. Chem. Abt. A. **166**, 357 (1933).
44. 34. I. 1171 D. N. Ghosh, J. Indian chem. Soc. **10**, 509 (1933).
45. 34. I. 1276 M. Paić, Arh. Hemiju Farmaciju **7**, 114 (1933).
46. 34. I. 2103 M. Centnerszwer und M. Straumanis, Z. physik. Chem. Abt. A. **167**, 421 (1934).
47. 34. I. 2869 J. T. Randall und H. P. Rooksby, J. Soc. Glass Technol. **17**, 287 (1933).
48. 34. I. 2877 A. Guyer und B. Tobler, Helv. chim. Acta **17**, 257 (1934).
49. 34. I. 3010 E. Cohen, Amer. Soc. españ. Fisica Chim. **32**, Revista 14—20.
50. 34. I. 3169 H. M. Dawson und N. B. Dyron, Proc. Leeds. philos. lit. Soc. **2**, 495 (1934).
51. 34. I. 3636 W. Eitel, Angew. Chem. **46**, 803 (1933).
52. 34. I. 3698 S. Škramovsky, R. Forster und G. F. Hüttig, Z. physik. Chem. Abt. B. **25**, 1 (1934).
53. 34. I. 3705 J. Meyer und W. Pfaff, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 257 (1934).
54. 34. II. 391 W. Jander, Angew. Chem. **47**, 235 (1934).
55. 34. II. 1172 A. Guyer und B. Tobler, Chem. Fabrik **7**, 145 (1934).
56. 34. II. 2199 J. A. Hedvall, A. Floberg und P. G. Pålsson, Z. physik. Chem. Abt. A. **169**, 75 (1934).

57. 34. II. 1972 G. J. Tschufarow und A. P. Loschwitzkaja, Kali **2**, Nr. 8, 24 (1933).
58. 34. II. 2491 V. Sihvonen, Z. Elektrochem. **40**, 456 (1934).
59. 34. II. 3153 A. Guyer, B. Tobler und R. H. Farmer, Chem. Fabrik **7**, 265 (1934).
60. 34. II. 3215 H. Kittel und G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **219**, 256 (1934).
61. 34. II. 3585 M. A. Mayers, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1879 (1934).
62. 34. II. 3913 A. Serra, Periodico Mineral **5**, 175 (1934).
63. (1934): A. Eucken, Z. techn. Physik **15**, 530 (1934).
64. 35. I. 659 R. Delavault, Bull. Soc. chim. France (5) **1**, 419 (1934).
65. 35. I. 1168 N. W. Taylor, J. Amer. ceram. Soc. **17**, 155 (1934).
66. 35. I. 1173 R. Stumper, Chim. et Ind. **32**, 1023 (1934).
67. 35. I. 1187 O. Hahn und V. Senftner, Z. physik. Chem. Abt. A. **170**, 191 (1934).
68. 35. I. 1816 K. Fischbeck, Z. Elektrochem. **41**, 60 (1935).
69. 35. I. 1969 J. A. Hedvall, R. Hedin und O. Persson, Z. physik. Chem. Abt. B. **27**, 196 (1934).
70. 35. I. 2662 A. A. Balandin, J. physic. Chem. **5**, 679 (1934).
71. 35. I. 3089 E. Lange, Z. Elektrochem. **41**, 107 (1935).
72. 35. I. 3093 L. Meyer, Z. Elektrochem. **40**, 640 (1934).
73. 35. I. 3508 K. Grassmann und E. J. Kohlmeyer, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 257 (1935).
74. 35. II. 491 M. J. Polissar, J. chem. Educat. **12**, 89 (1935).
75. 35. II. 797 C. E. H. Bawn, Trans. Faraday Soc. **31**, 440 (1935).
76. 35. II. 1308 J. A. Hedvall, Göteborgs kungl. Vetensk-Vitterh.-SamhällesHandl. Ser. B. (5) **4**, Nr. 7 (1935).
77. 35. II. 1309 L. B. Hitchcock und H. M. Cadot, Ind. Engng. Chem. **27**, 728 (1935).
78. 35. II. 2014 J. Frenkel, Nature London **136**, 167 (1935).
79. 35. II. 2421 R. Rieke und W. Pasch, Ber. dtsch. Keram. Ges. **16**, 49 (1935).
80. 35. II. 3352 M. Centnerszwer und T. Checinski, Bull. Int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1935**, 156.
81. 35. II. 3643 G. J. Tschufarow und A. P. Loschwitzkaja, Z. physik. Chem. **5**, 1103 (1934).
82. 35. II. 3481 G. Tammann und W. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 194 (1935).
83. 36. I. 6 J. A. Hedvall und F. Sandford, Z. physik. Chem. Abt. B. **29**, 455 (1935).
84. 36. I. 610 G. R. Pole und N. W. Taylor, J. Amer. ceram. Soc. **18**, 325 (1935).
85. 36. I. 1195 G. Grube und G. Heintz, Z. Elektrochem. **41**, 797 (1935).
86. 36. I. 1669 H. H. Franck, Chem. Fabrik **8**, 467 (1935).
87. 36. I. 1669 H. Hoppmann, Chem. Fabrik **8**, 468 (1935).
88. 36. I. 1789 G. F. Hüttig, J. Funke und H. Kittel, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2470 (1935).
89. 36. I. 2045 R. Suhrmann und G. Barth, Physik. Z. **36**, 843 (1935).
90. 36. I. 2048 S. J. Skljarenko und M. K. Baranajew, Z. physik. Chem. Abt. A. **175**, 214 (1935).
91. 36. I. 2052 R. Yosimura, S. Kosobe und S. Itô, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 22B (1935).
92. 36. I. 2304 Wo. Ostwald, Kolloid-Beih. **42**, 109 (1935).
93. 36. I. 2678 N. Valenkof und E. Poray-Koshitz, Nature, London **137**, 273 (1936).
94. 36. I. 2681 G. Chufarov und E. Tatijevskaja, Acta physicochim. URSS. **3**, 957 (1935).
95. 36. I. 3073 N. M. Gopstein, Acta physicochimica URSS. **3**, 975 (1935).
96. 36. I. 3787 M. Blumenthal, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. **1935**, 287.
97. 36. I. 3788 A. V. Solovjew, C. R. Acad. Sci. URSS. (NS.) **4**, 185 (1935).
98. 36. I. 4112 A. Eucken, Österr. Chem.-Ztg. (N.F.) **38**, 162 (1935).
99. 36. I. 4245 G. F. Hüttig und E. Strotzer, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 97 (1936).
100. 36. I. 4884 R. Holm und B. Kirschstein, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **15**, 122 (1936).
101. 36. II. 738 G. F. Hüttig, S. Cassirer und E. Strotzer, Z. Elektrochem. **42**, 215 (1936).
102. 36. II. 1110 W. Büssem und W. Weyl, Naturwiss. **24**, 324 (1936).
103. 36. II. 1492 J. H. de Boer und J. D. Fast, Rec. trav. chim. Pays-Bas **55**, 459 (1936).
104. 36. II. 1834 S. Glasstone, J. Chem. Soc. London **1936**, 723.
105. 36. II. 2284 R. L. Müller, Acta physicochim. URSS. **4**, 481 (1936).
106. 36. II. 2666 L. L. Bircumshaw und G. D. Preston, Philos. Mag. J. Sci. (7) **21**, 686 (1936).
107. 36. II. 3249 W. T. Richards, J. chem. Physics **4**, 449 (1936).
108. 36. II. 4100 V. Caglioti und O. d'Agostino, Gazz. chim. ital. **66**, 543 (1936).
109. 37. I. 38 P. P. Budnikov und E. J. Kreč, C. R. Acad. Sci. URSS. **1936** II, 161
110. 37. I. 272 V. Sihvonen, Svensk Kem. Tidskr. **48**, 185 (1936).
111. 37. I. 509 G. F. Hüttig, Mh. Chem. **69**, 42 (1936).
112. 37. I. 1110 S. J. Djatschkowsky, Kolloid-Z. **77**, 74 (1936).
113. 37. I. 1376 H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **42**, 841 (1936).
114. 37. I. 1893 J. A. Hedvall und U. Rosén, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 413 (1936).

115. 37. I. 2104 U. Dehlinger, Arch. Eisenhüttenwes. **10**, 101 (1936).
116. 37. I. 2343 R. Fricke und G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937).
117. 37. I. 2729 G. J. Tschufaroff und B. D. Awerbuch, Z. physik. Chem. Abt. B. **33**, 334 (1936).
118. 37. I. 2922 J. A. Hedvall, Angew. Chem. **49**, 875 (1936).
119. 37. I. 2923 G. F. Hüttig, Angew. Chem. **49**, 882 (1936).
120. 37. I. 4059 R. L. Müller, Z. physik. Chem. (russ.) **7**, 599 (1936).
121. 37. I. 3922 N. Matsumoto, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) **39**, 180B (1936).
122. 37. II. 1142 P. A. Thiessen und H. Schütze, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 35 (1937).
123. 37. II. 2636 E. Jenkel und F. Woltmann, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 236 (1937).
124. 37. II. 2946 R. L. Müller, Z. physik. Chem. **7**, 388 (1936).
125. 37. II. 2947 K. Huber, Z. Kristallogr. **96**, 287 (1937).
126. 37. II. 4005 H. M. Dawson, Proc. Leeds. philos. lit. Soc. Sci. Sect. **3**, 373 (1937).
127. 37. II. 4076 W. J. Müller, Österr. Chem.-Ztg. **40**, 15 (1937).
128. 38. I. 254 J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).
129. 38. I. 813 R. Jagitsch, Z. physik. Chem. Abt. B. **36**, 339 (1937).
130. 38. I. 2487 W. Jander und A. Krieger, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 89 (1937).
131. 38. I. 3737 M. Pflücke, Angew. Chem. **50**, 955 (1937).
132. 38. II. 1358 I. M. Kolthoff, Österr. Chem.-Ztg. **41**, 113 (1938).
133. 38. II. 1530 E. Cohen und W. A. T. Cohen-de Meester, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. **41**, 462 (1938).
134. 38. II. 1538 K. Endô, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Ser. I, **26**, 562 (1938).
135. 38. II. 1725 R. Audubert und J. Mattler, C. R. Acad. Sci. **206**, 1639 (1938).
136. 38. II. 1897 J. Zawadzki und S. Bretsznajder, Z. physik. Chem. Abt. B. **40**, 158 (1938).
137. 38. II. 3654 G. F. Hüttig und E. Strotzer, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 107 (1938).
138. 38. II. 4200 P. A. Thiessen und C. Stüber, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2103 (1938).
139. 1938 J. A. A. Ketelaar, Trans. Faraday Soc. **34**, 874 (1938).
140. 39. I. 2 Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **84**, 258 (1938).
141. 39. I. 7 I. M. Kolthoff und G. E. Noponen, J. Amer. chem. Soc. **60**, 508 (1938).
142. 39. I. 8 A. Urmánczy, Magyar Chem. Folyóirat **44**, 21 (1938).
143. 39. I. 318 F. C. Frank und K. Wirtz, Naturwiss. **26**, 687, 697 (1938).
144. 39. I. 579 W. E. Garner, Sci. Progr. **33**, 209 (1938).
145. 39. I. 3144 M. v. Laue, Naturwiss. **26**, 757 (1938).
146. 39. I. 4562 G. F. Hüttig und F. Jeitner, Z. anorg. allg. Chem. **237**, 209 (1938).
147. 39. I. 4871 L. Meyer, Trans. Faraday Soc. **34**, 1056 (1938).
148. 39. II. 7 M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung (Dresden u. Leipzig 1939).
149. 39. II. 29 P. A. Rehbinder und E. K. Wenström, Bull. Acad. Sci. URSS. Sér. physique **1937**, 531
150. 39. II. 329 K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 127 (1939).
151. 39. II. 1637 I. N. Stranski, Atti X. Congr. Chim. Roma **2**, 514 (1938).
152. 39. II. 3526 G. F. Hüttig, Z. Elektrochem. **44**, 571 (1938).
153. 39. II. 4113 P. A. Thiessen und W. Wittstadt, Z. physik. Chem. Abt. B. **41**, 33 (1938).
154. 40. I. 6 F. Hund, Ann. Physik (5), **36**, 319 (1939).
155. 40. I. 983 L. Krastanow u. I. N. Stranski, Annu. Univ. Sofia Fac. physico-math. **35**, Nr. 2, 191 (1938/39).
156. 40. I. 1945 J. A. Hedvall, Z. anorg. allg. Chem. **243**, 231 (1940).
157. 40. I. 1955 R. Suhrmann und W. Berndt, Z. Physik **115**, 17 (1940).
158. 40. I. 2123 R. Fricke und H. Wiedmann, Kolloid-Z. **89**, 178 (1939).
159. 40. I. 3221 I. M. Kolthoff, Tekn. Samfund. Handl. **1939**, 119.
160. 40. I. 3304 I. G. Farbenindustrie A. G., Franz. P. 846758 vom 29. 11. 1938.
161. 40. I. 3379 Wo. Ostwald und W. Mischke, Kolloid-Z. **90**, 17 (1940).
162. 40. I. 3621 G. Masing, Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. **6**, 11 (1940).
163. 40. II. 306 L. Northcott, J. Inst. Metals **65**, 173 (1939).
164. 40. II. 297 R. F. Strickland-Constable, Trans. Faraday Soc. **34**, 1074.
165. 40. II. 297 D. G. Dervichian, J. chem. Physics **7**, 931 (1939).
166. 40. II. 859 S. S. Bhatnagar, K. G. Mathur und R. Chandra, J. Indian chem. Soc. ind. News Edit. **2**, 139 (1939).
167. 40. II. 1694 M. Centnerszwer, Atti X. Congr. int. Chim. Roma **3**, 555 (1938).
168. 40. II. 1694 W. J. Müller, Mh. Chem. **73**, 82 (1940).
169. 40. II. 1982 J. A. Hedvall und O. Runehagen, Naturwiss. **28**, 429 (1940).
170. 40. II. 2426 G. F. Hüttig und G. Markus, Kolloid-Z. **88**, 274 (1939).
171. 40. II. 3234 S. Buchalo, DRP. 696715 Kl. 12e vom 30. 8. 1935.
172. 1941 A. Simon und E. Thaler, Z. anorg. allg. Chem. **246**, 19 (1941).

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Direktor: Prof. Dr. E. Manegold).

Über Kunststoffe, I/1.

Die Reaktionswärme von sauren bzw. alkalischen Phenol-Formaldehydgemischen.

Von Erich Manegold und Werner Petzoldt (Dresden).

(Eingegangen am 29. Januar 1941)

I. Problemstellung.

Setzt man eine schwach angesäuerte wässerige Lösung von Phenol und Formaldehyd in einem Wärmebad einer gleichmäßig ansteigenden Temperatur aus, so zeigt sich, daß bei einer bestimmten Badtemperatur die Temperatur des Reaktionsgemisches deutlich über die des Wärmebades ansteigt.

Manegold und Ramm[1]) benutzten diese thermometrische Methode, um den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf den Einsatz der Phenol-Formaldehyd-Reaktion bei konstanter Erhitzungsgeschwindigkeit zu verfolgen.

In der Fig. 1 sind zwei derartige Erhitzungskurven — ohne bzw. mit Katalysator — für das Molverhältnis $q_{P/F} = 3/2$ dargestellt.

Obschon der weitere Ausbau der thermischen Analyse für die Kunststoff-Forschung erfolgversprechend ist, scheint doch die Kenntnis der Reaktionswärme und ihres Temperaturkoeffizienten für die „praktische Beherrschung" der technisch wichtigsten Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen zunächst von größerer Bedeutung und vordringlicher zu sein.

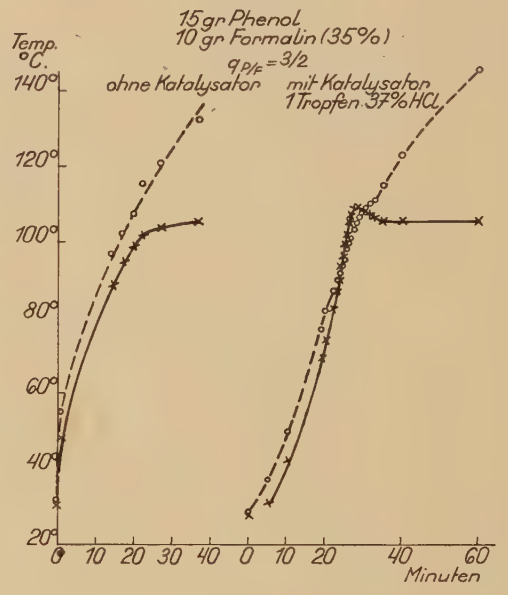


Fig. 1

Über diese fundamentalen Größen liegen in der Literatur nur die bislang unveröffentlichten Zahlenangaben vor, die von Staudinger und Schläpfer aus der Differenz der Verbrennungswärmen verschiedener monomerer und polymerer Produkte berechnet und von V. G. Schulz mitgeteilt wurden[2]):

	Mol.-Gew.	Verbrennungswärme in kcal/g		Polymerisationswärme in kcal.	
		monomer	polymer	pro g	pro Mol des Monomeren
Styrol	104,06	10,041	9,831	0,210	21,9
Vinylazetat	85,4	5,786	5,458	0,328	28,0
Akrylsäure	72,03	4,520	4,311	0,209	15,0
Isopren	68,06	11,018	10,700	0,318	21,6
Äthylenoxyd . . .	44,03	6,870	6,355	0,515	22,6
Anethol	148,10	8,932	8,839	0,093	13,8

Es ist recht auffällig, daß über die Reaktionswärmen der stark exothermen und technisch so bedeutsamen Polykondensationen und Polymerisationen keine experimentellen Messungen vorliegen.

Drei Gründe scheinen in erster Linie dafür verantwortlich zu sein:

1. Die Reaktionen verlaufen erst bei erhöhter Temperatur mit ausreichender Geschwindigkeit. Aus diesem Grunde muß man zuerst ein geeignetes Hochtemperatur-Kalorimeter entwickeln, das die Wärmetönung dieser Reaktionen zu messen gestattet.

[1]) Diplomarbeit E. Ramm (Dresden 1937).

[2]) R. Houwink, „Chemie und Technologie der Kunststoffe" (Leipzig 1940), 79.

2. Die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes, die Bestimmung des Teilchengewichtes und die Ermittlung der Verteilungskurve der Teilchengewichte in den polydispersen Polykondensaten bzw. Polymerisaten bereiten noch so erhebliche Schwierigkeiten, daß man die gemessene Wärmetönung nicht auf 1 Mol des Reaktionsproduktes, was thermochemisch und thermodynamisch von größtem Interesse wäre, sondern nur auf 1 Mol des Ausgangsstoffes — oder eines der beiden Ausgangsstoffe — beziehen kann. Für viele praktische Zwecke ist aber die Kenntnis dieser Reaktionswärme immer noch von erheblicher Bedeutung.

3. Die Polykondensationen und Polymerisationen verlaufen nur in ihrem Anfangsstadium im homogenen System. Mit wachsender Teilchengröße und fortschreitender räumlicher Vernetzung müssen diese Reaktionen immer ausgeprägter einen heterogenen Charakter annehmen. Bei fehlender Durchmischung kann der plötzliche Eintritt der Reaktion innerhalb des Reaktionsgemisches zu ganz verschiedenen Reaktionen führen, von denen sich die einen noch im homogenen, die anderen schon im heterogenen System abspielen.

Berücksichtigt man jedoch, daß sich die insgesamt gemessene Wärmetönung in erster Linie als Summe aller elementaren Wärmetönungen darstellt, die bei der Bildung einer Hauptvalenzbindung frei wird, und daß die Zahl der sich im homogenen System abspielenden Elementarprozesse zweifellos viel größer sein muß als die der im heterogenen System sich vollziehenden — wobei allerdings auch von sekundären Zerfallsreaktionen abgesehen wird —, so muß der Zahlenwert der Wärmetönung im wesentlichen durch die Elementarprozesse im homogenen System bedingt sein.

Wenn auch diese apparativen, analytischen und reaktionskinetischen Schwierigkeiten einer exakten „Thermochemie und Thermodynamik" der Kunststoffreaktionen als hinderlich oder sogar als unüberwindlich entgegenstehen, so schien es uns doch bei der technischen Bedeutung dieser Reaktionen geboten, ihre Wärmetönungen zu messen. Es kam uns dabei zunächst weniger auf eine hohe Meßgenauigkeit als auf die Entwicklung der Meßapparatur an, die an einem möglichst umfangreichen Versuchsmaterial geprüft und gegebenenfalls weiter vervollkommnet werden sollte.

II. Die Apparatur.

1. Das Hochtemperatur-Kalorimeter.

Ein „Hochtemperatur-Kalorimeter mit geschlossenem Reaktionsraum" wurde vor einigen Jahren von W. Biltz, Rohlffs und v. Vogel[3]) eingehend beschrieben.

Die Verfasser bestimmten mit ihrem Kalorimeter die Bildungswärme verschiedener anorganischer Verbindungen ($ZnO \cdot CaCO_3$ usw.) durch Ermittlung von Lösungswärmen bei 90°.

Die von uns benutzte Apparatur schließt sich — soweit das eigentliche Kalorimeter in Frage kommt — eng an die Biltz'sche Anordnung an, im übrigen besteht sie aus folgenden drei Teilen:

a) aus dem Höppler'schen Ultrathermostaten,
b) aus dem Wärmebad,
c) aus dem eigentlichen Kalorimeter.

Der Ultrathermostat bringt die Badflüssigkeit (16—18 Liter Glysantin) auf eine konstante Temperatur, die etwa bei 90° liegt, und pumpt sie mittels der Umwälzpumpe durch zwei Buna-Schläuche in das mit Asbest isolierte und zur Aufnahme des Kalorimeters dienende Wärmebad.

Das eigentliche Kalorimeter (Fig. 2) ist folgendermaßen aufgebaut:

In einem vernickelten Kupferkessel mit aufschraubbarem Deckel (a) steht auf Holzklötzchen ein vernickelter Kupferbecher (b) und in diesem — ebenfalls auf Holzklötzchen der mit Paraffinöl gefüllte Kalorimeter-Becher (c) aus vernickeltem Kupfer (19 cm hoch, 9 cm breit).

Der dicht aufgeschraubte Deckel des Kupferkessels trägt drei Stutzen, durch die das Beckmann-Thermometer, der Hub-Rührer (d) und der Halter (e) für das Reaktionsgefäß hindurchführen.

Alle beweglichen Teile (Rührer und Halter) sind an einem Messinggestänge befestigt, das in seinem mittleren Teil zur Verringerung der Wärmeableitung aus Hartholz besteht.

Der Hubrührer macht pro Minute etwa 80 vertikale Hub-Bewegungen.

Das zur Füllung des Kalorimeterbechers benutzte Paraffinöl (Paraffinum liquidum DAB. 6) wurde — ebenso wie bei Biltz — vor Gebrauch mehrere Tage lang auf 200° gehalten, um es von flüchtigen Bestandteilen zu befreien. Sein ge-

[3]) W. Biltz, G. Rohlffs und H. U. v. Vogel, „Bau und Verwendung eines Hochtemperaturkalorimeters mit geschlossenem Reaktionsraum", Z. anorg. allg. Chem. **220**, 113 (1934).

ringes Wärmeleitvermögen muß durch genügend starkes Rühren ausgeglichen werden, seine geringe spezifische Wärme (nach Biltz etwa 0,55

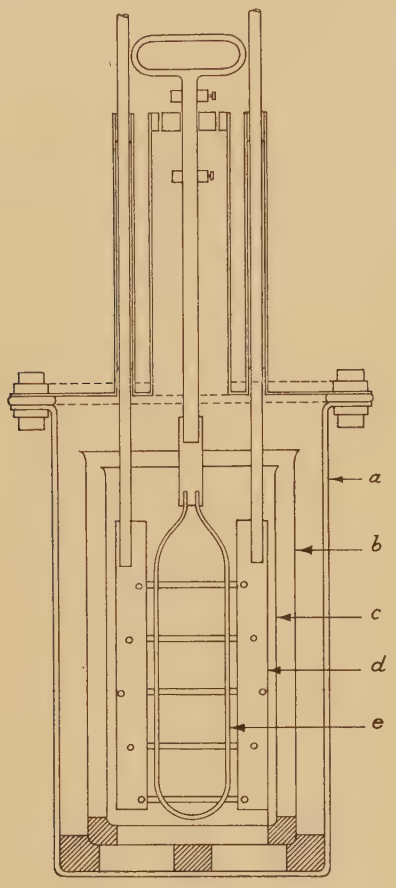


Fig. 2

bei 90°) ist jedoch von großem Vorteil, da — unter sonst gleichen Bedingungen — die Temperaturänderungen doppelt so groß ausfallen müssen als bei einer Wasserfüllung.

2. Die Temperaturmessung.

Die Temperaturänderungen wurden mit einem Beckmann-Thermometer gemessen, dessen Skala 6° umfaßte. Sie war in 0,01 eingeteilt. Mit der Lupe konnten 0,001°-Teile mit Sicherheit geschätzt werden. Die Durchführung der Temperaturablesung erfolgte wie üblich: Klopfen vor der Ablesung, Vermeidung des parallaktischen Fehlers, möglichst Einhaltung des gleichen Skalenbereichs — etwa bei 2—3° usw. Der Kaliberfehler konnte vernachlässigt werden.

3. Das Reaktionsgefäß und der Bombenhalter.

Das Reaktionsgefäß bestand ursprünglich aus einem einseitig offenen Bombenrohr aus Jenaer Glas, das nach Füllung zugeschmolzen wurde. Im Laufe der Messungen haben wir dieses Einschmelzrohr durch ein Bombenrohr mit Schraubverschluß ersetzt. Vgl. die maßstäbliche Skizze der Fig. 3.

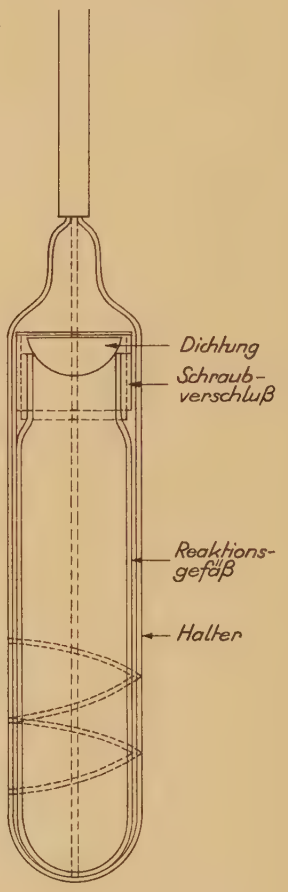


Fig. 3

Als Abdichtung erwies sich die Verwendung von Halbkugeldichtungen aus Gummi (Wasserhahndichtungen) sehr geeignet: bei genügend fester Verschraubung konnte bei den Versuchstemperaturen kein Gasaustritt aus dem in Paraffinöl untergetauchten Reaktionsgefäß beobachtet werden.

Nach Füllung mit den Komponenten, von denen eine in einer dünnwandigen „Apothekerampulle“ eingeschmolzen war, wurde das geschlossene Gefäß in dem Korb des Bombenhalters sicher untergebracht.

Der Schaft des Bombenhalters trägt zwei Messingringe als Sicherheitsanschläge beim Bewegen des Halters. Der obere Ring hält den Bombenhalter in solcher Höhe, daß in seiner Ruhelage zwischen seinem unteren Ende und dem Boden des Kalorimeterbechers ein Spielraum von 5—10 mm verbleibt.

Das Auslösen der Reaktion geschieht durch eine kurze, ruckartige Vertikalbewegung des mit dem Reaktionsgefäß beschickten Bombenhalters. Der flache Boden der Ampulle wird dabei auf dem Zerschlagkörper (spitzes Bruchstück eines dikkeren Glasstabes) zertrümmert und die Reaktion ausgelöst.

4. Die Handhabung des Kalorimeters.

Es dauert etwa 5—6 Stunden, bis der Ultrathermostat das Paraffinöl von Zimmertemperatur auf 90° erhitzt hat. Das für den Versuch fertig gemachte Reaktionsgefäß wird dann in das Kalorimeter eingeführt und auf die Badtemperatur gebracht. Nach etwa 1 Stunde kann mit der Temperaturablesung am Beckmann-Thermometer begonnen werden. Sie erfolgt in jeder vollen Minute, wobei zusätzlich zu der dauernden Hub-Rührung von der 15. bis zur 20. Sekunde und von der 45. bis zur 50. Sekunde jeder Minute der Bombenhalter auf und nieder bewegt wird.

Sobald sich die Temperatur linear mit der Zeit ändert (Vorperiode), wird die Ampulle zertrümmert und die Temperatur in jeder halben Minute abgelesen. Zwischen jeder Ablesung wird auch fernerhin 5 Sekunden lang mit dem Bombenhalter gerührt (Hauptperiode). Diese Art der Ablesung wird solange fortgesetzt, bis sich die Temperatur wieder linear mit der Zeit ändert (Nachperiode).

Schließlich wird der Bombenhalter soweit herausgezogen, daß die größte Menge des anhaftenden Paraffinöls in den Kalorimeterbecher abtropfen kann. Jetzt wird die Bombe mit dem Halter in ein gewogenes Becherglas gestellt und der Rest des adhärierenden Paraffinöls mit Petroläther entfernt. Nach Verdampfen des Petroläthers wird das Gewicht des dem Kalorimeter entzogenen Paraffinöls festgestellt und eine gleichgroße Paraffinölmenge dem Kalorimeter wieder zugesetzt. Auf diese Weise wird von Versuch zu Versuch der Wasserwert des Kalorimeters konstant gehalten.

Die Dauer der Messung einschließlich der Temperierung des Reaktionsgefäßes beträgt etwa 2—3 Stunden. Die Gesamtdauer eines Versuches — mit der Aufheizung des Wärmebades und des Kalorimeters — also etwa 7—9 Stunden.

Für einen tage- und wochenlagen Dauerbetrieb bei 90—100° arbeitet der Ultrathermostat nicht betriebssicher genug.

5. Die Eichung des Kalorimeters.

Für die Eichung des Kalorimeters wurde folgende Reaktion benutzt:

4 ccm 6 n HCl + 4 ccm 6 n NaOH
0,024 Mol HCl 0,024 Mol NaOH.

Die molekulare Reaktionswärme beträgt nach Roth (Landolt-Börnstein)

bei 20° $U = 15{,}37$ kcal.

Mit Hilfe des von Roth angegebenen Temperaturkoeffizienten von —30 cal pro Grad Temperaturerhöhung berechnet sich die molekulare Reaktionswärme

bei 90° zu $U = 13{,}27$ kcal.

Der Wasserwert (C) des Kalorimeters einschließlich des Reaktionsgefäßes berechnet sich nach der Formel:

$$C = \frac{U\,m}{\Delta t}\ \text{kcal}.$$

U = molekulare Reaktionswärme (Neutralisationswärme), Δt = die wahre nach Roth[4]) korrigierte Temperaturerhöhung der Kalorimeterflüssigkeit, m = molare Menge des im Unterschuß vorhandenen Reaktionspartners.

Unter Verwendung fünf verschiedener Reaktionsgefäße wurden bei 90° folgende Wasserwerte gefunden:

Reaktionsgefäß	1:	$C = 0{,}420$ kcal
	2:	0,438
	3:	0,442
	4:	0,448
	5:	0,459

Im Verlauf der Versuche wurden die Wasserwerte mehrmals nachgeprüft und die gefundenen Werte in Rechnung gesetzt.

III. Die Versuchsergebnisse.

1. Die Ausführung der Versuche.

Um in dem Reaktionsprodukt das gebildete Reaktionswasser quantitativ zu bestimmen, wurde statt einer wässerigen Formaldehydlösung fester Paraformaldehyd verwendet.

Phenol und Paraformaldehyd werden in einem bestimmten Molverhältnis ($q_{P/F}$) in das Reaktionsgefäß eingewogen. Die abgemessene Menge des Katalysators wird in der Ampulle

[4]) W. A. Roth, Phys.-chem. Übungen (Leipzig 1928).

eingeschmolzen und diese mit dem Zertrümmerungskörper vorsichtig in das Reaktionsgefäß eingeführt. Dann wird die Halbkugeldichtung aufgesetzt und das Gefäß fest verschraubt.

Vor Einbringen des fertigen Gefäßes in das Kalorimeter wird das Gemisch in einem Paraffinbad bis zu einer klaren Schmelze erhitzt und gleichzeitig die Gasdichtigkeit des Reaktionsgefäßes durch völliges Untertauchen in dem Paraffinöl geprüft.

Bei überschüssigem Phenol bildet sich schon bei relativ niedriger Temperatur eine klare Schmelze. Bei Formaldehydüberschuß gelang dies aber erst bei Temperaturen über 100°. Bei einem Molverhältnis $q_{P/F} = 1/2{,}5$ bildete sich z. B. eine klare Schmelze erst bei 110°. Erst bei noch größeren Formaldehydmengen blieben die anfangs klaren Schmelzen nach Abkühlung unter 100° nicht mehr klar, sondern trübten sich mehr oder weniger und nahmen einen schwach gallertartigen Charakter an.

Selbstverständlich wurde immer darauf geachtet, daß die zum Schmelzen notwendige Erhitzung nicht unnötig lange ausgedehnt wurde, um eine schon hier einsetzende Vorkondensation nach Möglichkeit hintan zu halten. Die Erhitzungsdauer betrug maximal etwa 12 Minuten.

Das auf 90° abgekühlte und von anhaftendem Paraffinöl befreite Reaktionsgefäß wird nun im Bombenhalter in das Kalorimeter eingeführt und längere Zeit darin temperiert (etwa 20—40 Minuten).

Nach Zertrümmerung der Ampulle vermischt sich der Katalysator mit dem Reaktionsgemisch und die Reaktion setzt ein.

Die Temperaturmessung erfolgt in der schon vorher beschriebenen Weise.

2. Die Berechnung der molekularen Reaktionswärme.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, wäre es folgerichtig, die Reaktionswärme auf 1 Mol des Polykondensationsproduktes zu beziehen. Da aber das Molgewicht dieser Reaktionsprodukte noch unbekannt ist, ist es naheliegend, die Wärmetönung auf 1 Mol des bei der Reaktion frei werdenden Wassers zu beziehen.

Aber auch die analytische Bestimmung des Reaktionswassers ist in manchen Fällen außerordentlich schwierig, weil man natürlich alle Analysenmethoden ausschließen muß, bei denen sich nachträglich das Reaktionsgleichgewicht zugunsten einer weiteren Wasserabspaltung verschiebt.

Aus diesem Grund bleibt zunächst nichts anderes übrig als die Reaktionswärme auf 1 Mol der eingewogenen Phenol-(U_P) bzw. Formaldehydmenge (U_F) zu beziehen.

Die auf 1 Mol Phenol bezogene Reaktionswärme berechnet sich dann nach der Gleichung:

$$U_P = \frac{C \Delta t \, M_P}{E_P} \text{ kcal}$$

$$= \frac{C \Delta t}{m_P}.$$

Bezieht man sie auf 1 Mol Formaldehyd, so gilt entsprechend:

$$U_F = \frac{C \Delta t \, M_F}{E_F}$$

$$= \frac{C \Delta t}{m_F}.$$

C = Wasserwert des Kalorimeters + Reaktionsgefäß, Δt = wahre Temperaturerhöhung der Kalorimeterflüssigkeit, M = Molgewicht des Phenols bzw. Formaldehyds, E = Einwage des Phenols bzw. Formaldehyds in g, m = Einwage in Molen.

Durch Kombination der beiden Gleichungen ergibt sich für die Umrechnung:

$$U_F = U_P \frac{m_P}{m_F}$$

$$= U_P \, q_{P/F} \text{ kcal}.$$

3. Die Reaktionen im sauren Medium.

a) Die Ansätze für die kalorimetrischen Messungen. Die Tabelle I enthält die Angaben über die anfängliche Zusammensetzung der Reaktionsmischungen. Als Katalysator wurde eine 20proz. Schwefelsäure (4,65 n) verwendet, und zwar stets 1,5 ccm dieser Säure auf 1 Mol HCHO.

Für jeden dieser Ansätze wurden drei voneinander unabhängige Bestimmungen der Wärmetönung durchgeführt.

b) Die molekulare Reaktionswärme (U_P) bzw. (U_F) kcal. In der Tabelle II sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt. Sie enthält gleichzeitig Angaben über das Aussehen und das viskose Verhalten der Reaktionsprodukte.

Die Kurvenbilder der Fig. 4 und 5 veran-

schaulichen für jeden ersten Versuch der α-Serien den Temperaturgang des Kalorimeters vor, während und nach der Reaktion.

Die Ordinate verzeichnet die Temperaturangaben des Beckmann-Thermometers. Die absolute Temperaturhöhe errechnet sich leicht aus der mit dem Ordinaten-Anfangspunkt korrespondierenden und dort angegebenen Absoluttemperatur. Sie betrug in allen Fällen etwa 90° C.

Tabelle I.

	Einwage in g E		Katalysator ccm 20 Proz. H_2SO_4	Molare Menge m		Molverhältnis $q_{P/F}$
	Phenol	Formaldehyd		Phenol	Formaldehyd	
α)	3,76	0,30	0,015	0,04	0,01	1/0,25
β)	5,64	0,45	0,023	0,06	0,015	1/0,25
α)	3,76	0,60	0,03	0,04	0,02	1/0,5
β)	5,64	0,90	0,045	0,06	0,03	1/0,5
α)	1,88	0,60	0,03	0,02	0,02	1/1
β)	2,82	0,90	0,045	0,03	0,03	1/1
α)	0,94	0,45	0,023	0,01	0,015	1/1,5
β)	1,88	0,90	0,045	0,02	0,03	1/1,5
α)	0,94	0,75	0,038	0,01	0,025	1/2,5
β)	1,41	1,13	0,056	0,015	0,038	1/2,5
α)	0,47	0,75	0,038	0,005	0,025	1/5
β)	0,94	1,50	0,075	0,01	0,05	1/5
[α)	0,47	1,50	0,075	0,005	0,05	1/10]?

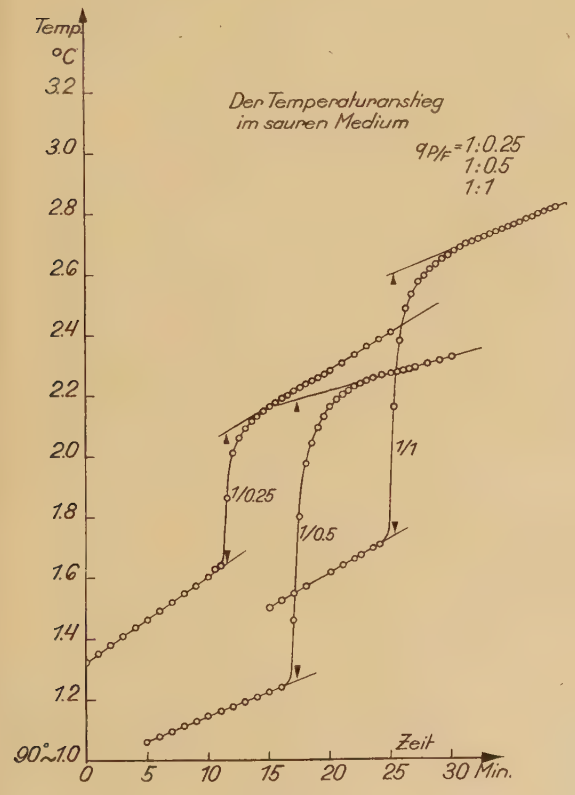


Fig. 4

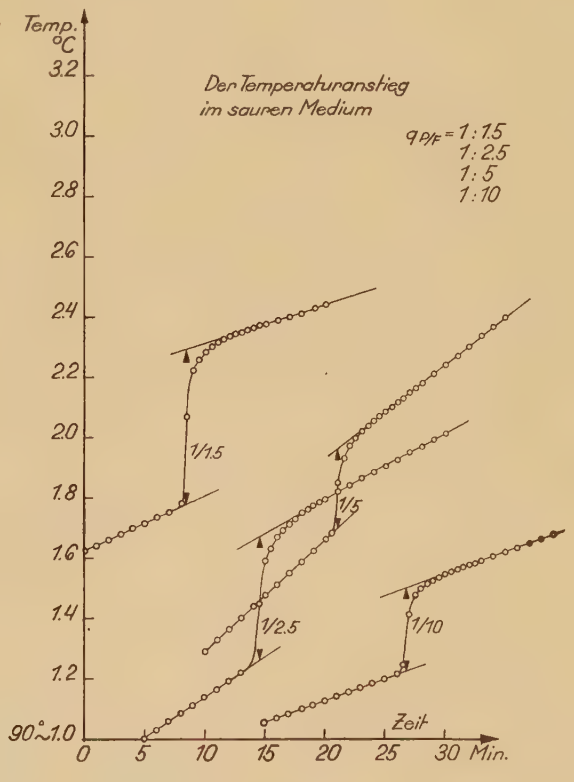


Fig. 5

Tabelle II.

Versuch	Molverhältnis $q_{P/F}$	Molare Menge Phenol m_P	Molare Menge Formaldehyd m_F	Wasserwert C cal	Wahrer Temp.-Anstieg Δt	Reaktionswärme bezogen auf 1 Mol Phenol U_P kcal		Reaktionswärme bezogen auf 1 Mol Formaldehyd U_F kcal	
α)	1/0,25	0,04	0,01	420	0,436			18,3	
				438	0,437			19,1	
				420	0,450			18,9	
β)		0,06	0,015	438	0,641	4,7 ± 0,17		18,7	18,7 ± 0,7
				442	0,607			17,9	
				420	0,693			19,4	
	sehr leicht viskos (ölig), klar hellbraun								
α)	1/0,5	0,04	0,02	442	0,895			19,8	
				459	0,903			20,7	
				442	0,929			20,5	
β)		0,06	0,03	448	1,310	10,2 ± 0,35		19,55	20,3 ± 0,7
				442	1,444			21,3	
				459	1,302			19,95	
	leicht viskos (syrupös) klar, hell bis dunkelrot								
α)	1/1	0,02	0,02	442	0,868	19,2		19,2	
				459	0,833	19,1		19,1	
				438	0,863	18,9		18,9	
β)		0,03	0,03	442	1,336	19,7	19,4 ± 0,6	19,7	19,4 ± 0,6
				438	1,337	19,5		19,5	
				459	1,309	20,0		20,0	
	stark viskos (sehr schwer fließend), getrübt, weiß bis hellrot								
α)	1/1,5	0,01	0,015	438	0,514	22,55			
				459	0,503	23,05			
				438	0,522	22,9			
β)		0,02	0,03	442	1,059	23,4	23,1 ± 0,6		15,4 ± 0,4
				459	1,032	23,7			
				442	1,042	23,05			
	fest (z. T. weich, breiig, aufgebläht), trüb, rosenrot								
α)	1/2,5	0,01	0,025	420	0,413	17,35			
				459	0,385	17,65			
				448	0,411	18,4			
β)		0,015	0,038	420	0,610	17,05	17,75 ± 0,7		7,1 ± 0,28
				420	0,635	17,8			
				448	0,609	18,2			
	fest bröckelig, trüb, weiß								
α)	1/5	0,005	0,025	448	0,268	24,05			
				420	0,297	24,5			
				420	0,296	24,9			
β)		0,01	0,05	438	0,548	24,0	24,6 ± 0,5		4,9 ± 0,1
				448	0,560	25,1			
				420	0,593	24,9			
	fest, trüb, weiß								
	1/10	0,005	0,05	459	0,274	25,1			
				420	0,307	25,8	25,2 ± 0,6		2,5 ± 0,06
				420	0,294	24,7			
				448	0,272	24,4			
	fest, trüb, weiß								

c) Der Einfluß des Katalysators. Die Konzentration des Katalysators war in dem von uns untersuchten Bereich ohne deutlichen Einfluß auf die Wärmetönung.

Tabelle III.
3,76 g Phenol + 0,6 g Paraformaldehyd
$q_{P/F} = 1/0{,}5$.

Katalysator	Menge	U_F
48 Proz. H_2SO_4	0,2 ccm	20,6 kcal.
	0,02	21,3
20 Proz. H_2SO_4	0,05	20,2
	0,03	20,3
	0,01	21,4
30 Proz. HCl	0,03	19,9

4. Die Reaktionen im alkalischen Medium.

Die Versuche, die Reaktionswärme im ammoniakalischen Medium zu bestimmen, führten zu keinem Ergebnis, weil die Reaktion bei 90° viel zu langsam verläuft: Die Temperatur des Kalorimeters steigt nach Beginn der Reaktion dauernd an, aber sie kommt zu keinem definierten Endpunkt.

Die Umsetzungen bei $q_{P/F} = 1/0{,}5$ und 1/1 zeigten keinen oder nur einen kaum wahrnehmbaren Temperaturanstieg. Auch bei dem Molverhältnis $q_{P/F} = 1/1{,}5$ konnte eine meßbare Temperaturerhöhung nur bei Katalysatorkonzentrationen erhalten werden, die beträchtlich größer waren als in den vorhergehenden Versuchen.

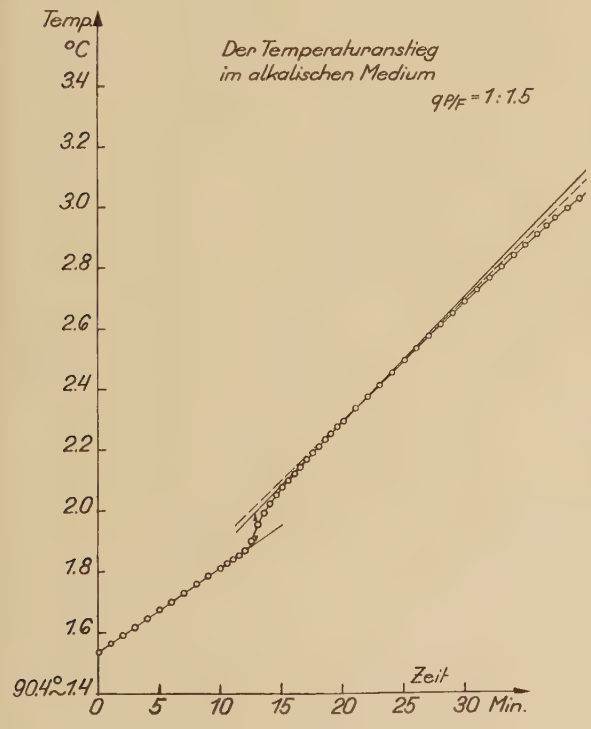


Fig. 6

In der Fig. 6 ist der Temperaturgang des Kalorimeters für folgendes Reaktionsgemisch dargestellt:
$q_{P/F} = 1/1{,}5$ 0,94 g Phenol + 0,45 g Paraformaldehyd + 0,1 ccm 25 Proz. NH_3 (13,2 n).

Man sieht, daß zu Beginn der Reaktion ein schwacher Temperatursprung auftritt und daß die Nachperiode keine gerade Linie darstellt. Die obigen Zahlenwerte beziehen sich nur auf diesen kleinen Temperatursprung. Sie besagen nichts über die insgesamt entbundene Wärmemenge.

Bei einem Wasserwert von $C = 459$ cal und einem Temperaturanstieg von $t = 0{,}102°$ ergeben sich folgende molekularen Reaktionswärmen: $U_F = 3{,}12$, $U_P = 4{,}68$ kcal.

IV. Die Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Abweichungen der Reaktionswärmen im sauren Medium betragen in den einzelnen Versuchsgruppen etwa ± 3 Proz. vom Mittelwert. Diese Unterschiede sind einerseits auf die noch bestehenden Unvollkommenheiten der Apparatur, anderseits auf den Reaktionsverlauf selbst zurückzuführen, denn beim Zertrümmern der Ampulle kann der Katalysator nicht momentan mit den beiden anderen Reaktionspartnern eine homogene Lösung bilden, sondern es werden vermutlich an der Einbruchsstelle des Katalysators in das Reaktionsgemisch Heterogenitäten entstehen, deren Ausmaß von Fall zu Fall wechselt. Besonders bei kleinen $q_{P/F}$-Werten kann hier der erwünschte Reaktionsverlauf im homogenen System gestört werden.

Eine weitere Fehlerquelle bildet die Erwärmung des katalysatorfreien Reaktionsgemisches zwecks Auflösung des Paraformaldehyds im geschmolzenen Phenol und die allzulange Temperierung des Reaktionsgefäßes im Kalorimeter.

Man muß damit rechnen, daß bei diesen Manipulationen schon langsam verlaufende Reaktionen einsetzen.

Unter Berücksichtigung dieser Fehlermöglichkeiten haben wir davon Abstand genommen, an den gemessenen Wärmetönungen noch Korrekturen anzubringen, die zweifellos innerhalb der obigen Fehlergrenzen liegen würden.

Wenn die obigen Fehlergrenzen auch noch sehr groß sind, so sind sie doch viel kleiner, als wir vor Beginn der Messungen vermuteten, und es scheint sich zu verlohnen, die kalorimetrische

Vermessung von Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen bei späteren Arbeiten mit noch größerer Präzision durchzuführen, als sie bei diesen Orientierungsversuchen, die vor allem technischen Interessen dienen sollten, erstrebt wurde.

In der Tabelle IV sind die molekularen Reaktionswärmen noch einmal zusammengestellt.

Tabelle IV.

Molverhältnis $q_{P/F}$	Molekulare Reaktionswärmen bezog. auf 1 Mol Phenol U_P kcal.	1 Mol Formaldehyd U_F kcal.	1 Mol Wasser U_W kcal.
1/0,25	(4,7 ± 0,17)	18,7 ± 0,7	18,7 ± 0,7
1/0,5	(10,2 ± 0,35)	20,3 ± 0,7	20,3 ± 0,7
1/1	(19,4 ± 0,60)	19,4 ± 0,60	19,4 ± 0,60
1/1,5	23,1 ± 0,60	15,4 ± 0,40	15,4 ± 0,40
1/2,5	17,75 ± 0,70	(7,1 ± 0,28)	11,8 ± 0,46
1/5	24,6 ± 0,50	(4,9 ± 0,10)	16,4 ± 0,33
1/10	25,2 ± 0,60	(2,5 ± 0,06)	16,8 ± 0,40

Den eingeklammerten Zahlenwerten kann keine praktische Bedeutung zukommen, denn die Menge der freiwerdenden Wärme muß in erster Linie durch den im Unterschuß vorhandenen Reaktionsteilnehmer bedingt sein.

Berücksichtigt man, daß zur völligen Ausreaktion auf 1 Mol Phenol 1,5 Mol Formaldehyd verbraucht werden, so befindet sich unterhalb des Molverhältnisses $q_{P/F} = 1/1{,}5$ der Formaldehyd und oberhalb das Phenol im Unterschuß, demgemäß sind unterhalb dieses Grenzwertes die U_F-Werte und oberhalb desselben die U_P-Werte als repräsentative Reaktionswärmen anzusprechen.

Will man die Wärmetönung auf 1 Mol Wasser beziehen, so liefert bis zum Molverhältnis $q_{P/F} = 1/1{,}5$ jedes zur Kondensation verbrauchte Formaldehydmolekül auch 1 Molekül Wasser. In erster Näherung können wir demnach bis zu diesem Grenzwert die U_F-Werte mit den U_W-Werten identifizieren.

Überschreitet das Molverhältnis diesen Grenzwert, so ist zu beachten, daß jedes auskondensierte Phenolmolekül 1,5 Wassermoleküle liefert. Die von diesem Molverhältnis ab gültigen U_P-Werte sind also noch durch den Faktor 1,5 zu dividieren, wenn man sie auf U_W-Werte umrechnen will.

Auf diese Weise kommen die Zahlenwerte in der letzten Spalte der Tabelle IV zustande.

Beträgt der Prozentsatz des gebildeten Wassers nur p Proz. der theoretischen Menge, so sind die U_W-Werte noch durch $p/100$ zu dividieren.

Die tabellierten Zahlenangaben können deshalb nur den Charakter von Minimalwerten besitzen. Sie sind größer als die molekulare Neutralisationswärme starker Säuren und Basen, die nach Thomsen im Mittel 13,76 kcal bei 18° beträgt.

Berücksichtigt man, daß die exotherme Polykondensation erst dann eintreten kann, wenn sich aus Phenol und Formaldehyd kondensationsfähige Moleküle gebildet haben und daß ferner durch Molkohäsion bedingte Aggregationen zu erwarten sind, so wird man — wenn man von Solvatationen usw. ganz absieht — verstehen, daß ein direkter Vergleich der von uns gemessenen Reaktionswärmen (U_W) mit der Neutralisationswärme nicht statthaft ist. Auf die in der Tabelle IV hervortretende Abhängigkeit der Reaktionswärme (U_W) vom Molverhältnis wollen wir vorläufig noch nicht näher eingehen, sondern erst weitere Meßergebnisse abwarten.

Die kalorimetrisch verfolgte Polykondensation definierter Methylol-Phenole, sowie der Ersatz des Phenols durch seine Homologen und die Verwendung von Wasser oder anderen Solventien bilden noch weitauseinanderliegende Etappen für die energetische Beschreibung der Phenol-Formaldehydreaktion, die jedoch erst dann auf eine solide Basis gestellt werden kann, wenn sich das Reaktionsprodukt ohne Störung seiner Zusammensetzung quantitativ analysieren läßt.

Wir haben versucht, in unseren Reaktionsprodukten die gebildete Wassermenge nach der Azetylenmethode quantitativ zu bestimmen. Es zeigte sich aber bald, daß die Unlöslichkeit vieler Reaktionsprodukte keine genaue Wasserbestimmung zuläßt, ohne die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bzw. das Kondensationsgleichgewicht zu stören.

Wenn wir trotzdem in der letzten Tabelle unsere Versuchsergebnisse mitteilen, so geschieht das ausdrücklich unter diesem Vorbehalt und ohne ihre Weiterverwendung zur Berechnung der molekularen Reaktionswärme (U_W).

Zur Wasserbestimmung wurde das Reaktionsprodukt im Reaktionsgefäß mit 15 ccm Alkohol mit bekanntem Wassergehalt gelöst (bei den nichtlöslichen Produkten wurden diese gepulvert und mit Alkohol aufgenommen) und in das Gasentwicklungsgefäß überführt. Ein seitlich am Entwicklungsgefäß eingeschliffener Glaskolben enthielt 6—8 g CaC_2. Über ein mit $CaCl_2$ gefülltes Trockenrohr wurde das Entwicklungsrohr mit einer Hempel'schen Gasbürette verbunden, die mit einer mit Azetylen und Kochsalz gesättigten wässerigen Lösung gefüllt war.

Tabelle V.

$q_{P/F}$	Phenol	Formaldehyd	Wasser theoretisch		Wasser in 15 ccm Alkohol	Wasser im Katalysator	C_2H_2 ccm NPT	Wasser experimentell	
	g	g	Mol	g	g	g	ccm	g	p Proz.
1/0,5	3,75	0,6	0,02	0,36	0,061	0,03	213	0,25	69,5
	3,76	0,6	0,02	0,36	0,061	0,03	198	0,23	63,0
	5,64	0,9	0,03	0,54	0,103	0,045	271	0,29	53,8
	5,64	0,9	0,03	0,54	0,086	0,045	280	0,32	59,3
1/1	1,88	0,6	0,02	0,36	0,061	0,03	158	0,16	44,5
	1,88	0,6	0,02	0,36	0,061	0,03	189	0,21	58,3
	2,82	0,9	0,03	0,54	0,103	0,045	267	0,28	51,9
	2,35	0,75	0,025	0,45	0,103	0,04	243	0,25	55,6
	2,35	0,75	0,025	0,45	0,086	0,04	199	0,19	42,3
1/1,5	0,94	0,45	0,015	0,27	0,103	0,02	187	0,18	66,6
	0,94	0,45	0,015	0,27	0,086	0,02	214	0,24	89,0
	1,88	0,90	0,03	0,54	0,086	0,04	373	0,47	87,0

Das Entwicklungsgefäß war mit einer kräftig wirkenden Schüttelmaschine verbunden.

Bei Versuchsbeginn wurde der mit CaC_2 beschickte Glaskolben durch Drehen um 180° in das Entwicklungsgefäß entleert.

Das Volumen des sich entwickelnden Azetylens konnte bis auf 0,05 ccm genau abgelesen werden. Die Bürette besaß eine Kapazität von 300 ccm.

Die drittletzte Spalte der Tabelle V enthält die auf Normalbedingungen reduzierte Azetylenmenge in Kubikzentimeter. Die vorletzte Spalte gibt die diesem Volumen entsprechende Wassermenge in Gramm an nach Abzug der im Alkohol und Katalysator vorhandenen Wassermenge.

Die letzte Spalte enthält die gefundene Wassermenge in Prozenten der theoretischen (Spalte 5).

Die oft erheblichen Schwankungen des Wassergehaltes sprechen an sich noch nicht für eine fehlerhafte Analyse, aber die Tatsache, daß sich die Gasentwicklung, ohne einen scharfen Endpunkt zu erreichen, über 2—5 Tage hinzog, läßt die Meßergebnisse nicht ganz zuverlässig erscheinen. Das bezieht sich besonders auf die beim Molverhältnis $q_{P/F} = 1/1{,}5$ erhaltenen unlöslichen Produkte, die nicht nur beim Zerpulvern Wasserdampf aufnehmen können, sondern auch Wassereinschlüsse nicht völlig abgeben oder herausdiffundieren lassen.

Zusammenfassung.

In einem Hochtemperatur-Kalorimeter, dessen Aufbau, Handhabung und Eichung ausführlich beschrieben wird, wird der Temperaturanstieg gemessen, der durch die bei 90° in saurem und alkalischem Medium ausgelöste Reaktion zwischen Phenol und Paraformaldehyd hervorgerufen wird.

In saurem Medium liefert diese Reaktion gut ausgeprägte Temperatursprünge, die von einer geradlinigen Vor- und Nachperiode eingeschlossen sind.

Im alkalischen Medium tritt günstigstenfalls nur ein kleiner Temperatursprung ein, an den sich eine konvexe gekrümmte Nachperiode anschließt. Daraus geht hervor, daß sich im sauren Medium schnell verlaufende exotherme Reaktionen abspielen, während im ammoniakalischen Medium nur sehr langsam verlaufende Reaktionen auftreten, deren Endpunkt kalorimetrisch nicht festgestellt werden kann.

Die im sauren Medium gemessenen Temperatursprünge werden zur Berechnung der molekularen Reaktionswärme benutzt, die entweder auf 1 Mol der anfänglichen Formaldehydmenge oder auf 1 Mol der anfänglichen Phenolmenge bezogen werden. Unter der Annahme, daß bis zum Molverhältnis $q_{P/F} = 1/1{,}5$ jedes Formaldehydmolekül 1 Molekül Reaktionswasser und oberhalb dieses Molverhältnisses jedes Phenolmolekül 1,5 Moleküle Reaktionswasser liefert, wird auch die auf 1 Mol Wasser bezogene Reaktionswärme angegeben.

Beträgt die gebildete Wassermenge nur p Proz. der theoretischen, so müssen die berechneten und auf 1 Mol Wasser bezogenen Reaktionswärmen durch den Faktor $p/100$ dividiert werden. Die berechneten Reaktionswärmen stellen also Minimalwerte dar, die nach analytischer Ermittlung der im Reaktionsprodukt vorhandenen Wassermenge korrigiert werden können.

Die Versuche, nach der Azetylenmethode den Wassergehalt der Reaktionsprodukte zu bestimmen, liefern keine voll befriedigenden Ergebnisse, so daß von dieser Korrektur noch abgesehen wird.

Auch die festgestellte Abhängigkeit der Reaktionswärme vom Mol-Verhältnis wird nicht näher diskutiert, da hierfür die experimentelle Grundlage noch nicht breit genug ist.

Die Meßfehler der molaren Reaktionswärmen betragen etwa ± 3 Proz. des Mittelwertes. Diese über Erwarten gute Reproduzierbarkeit dieser Orientierungsversuche berechtigt zu der Hoffnung, daß sich die kalorimetrische Vermessung der Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen noch erheblich genauer durchführen und zur energetischen Bilanzierung dieser technisch wichtigen Reaktionen verwenden läßt, sofern die quantitative Analyse des Reaktionsproduktes mindestens die Menge des gebildeten Reaktionswassers ohne Störung des Reaktionsgleichgewichtes exakt zu messen gestattet.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau in Celle (Dir.: Prof. Dr. A. Koch).

Die Viskositätsverhältnisse in den konzentrierteren Lösungen von Kunstharzen aus Anilin und Formaldehyd.

Von Walter Scheele, Leonore Steinke und Irmgard Avisiers (Celle, Hannover).

(Eingegangen am 28. Januar 1941)

Einleitung.

Bekanntlich werden in der Technik häufig Lösungen oder Emulsionen von hochmolekularen Verbindungen verarbeitet. Man denke u. a. an die Lackindustrie, die Lösungen von Natur- und Kunstharzen in organischen Lösungsmitteln verwendet, an die steigende Anwendung der Emulsionen von Kunstharzen verschiedenster Art, ferner an die Lösungen der Zellulose, die bei der Herstellung von Kunstseide und Zellwolle die ausschlaggebende Rolle spielen usw. Der Betriebschemiker möchte sich natürlich durch eine schnell ausführbare Analyse ein klares und eindeutiges Bild von Art und Zusammensetzung der jeweils zu verarbeitenden Lösungen machen. Prinzipiell ist hierzu die Ermittlung der Viskosität der betreffenden Lösung besonders geeignet; denn Viskositätsmessungen sind nicht nur relativ schnell durchführbar, sondern lassen sich auch bei Aufstellung einer geeigneten Meßeinrichtung von jedermann genau ausführen.

Nun ist jedoch die Viskosität einer Lösung durchaus eine komplexe Größe. Die Gestalt der gelösten Teilchen oder Moleküle und deren Größe, die Konzentration, die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sowie die Temperatur sind die hauptsächlichsten Faktoren, die die Viskosität einer Lösung bestimmen. Obwohl von H. Staudinger und seiner Schule[1]) bei den Lösungen einer Reihe von hochmolekularen Verbindungen gewisse quantitative Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viskosität gefunden wurden, können die Viskositätsverhältnisse in den Lösungen hochmolekularer Verbindungen im großen und ganzen doch noch nicht als völlig geklärt angesehen werden. Daher muß es nach wie vor eine besondere Aufgabe jeglicher Forschung auf dem Gebiete der Viskosität von Lösungen sein, die Zusammenhänge aufzudecken, die zwischen den oben genannten Faktoren und der Viskosität bestehen. Solche Untersuchungen sind zweifelsohne von großer praktischer Bedeutung.

Kürzlich hat der eine von uns (Scheele) zusammen mit I. Avisiers und N. Ellerbroek die Viskosität der Lösungen von Anilin—Formaldehyd-Harzen untersucht[2]). Die mitgeteilten Versuche sollten zur Klärung der Frage nach der Gestalt der Moleküle in den genannten Harzen beitragen. Zur Messung gelangten Lösungen von Anilin—Formaldehyd-Harzen, bei denen die Viskosität der Lösungen noch eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration zeigt. Inzwischen haben wir — einerseits um unsere Messungen zu vervollständigen, andererseits aber auch um einen Beitrag zur Klärung der Viskositätsverhältnisse in solchen Lösungen zu geben — unsere Untersuchungen auf die konzentrierteren Lösungen dieser Harze ausgedehnt. Bevor wir aber die Ergebnisse unserer Messungen schildern und diskutieren, wollen wir in den folgenden Abschnitten eine systematische Übersicht der Viskositätsverhältnisse in Lösungen hochmolekularer Verbindungen nach dem Stande unseres derzeitigen Wissens — soweit wir dieses überschauen —

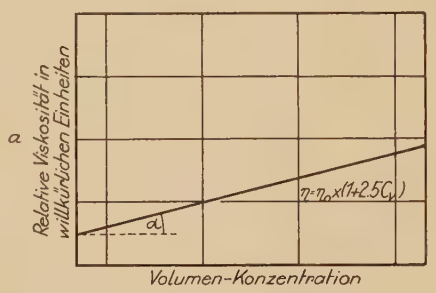
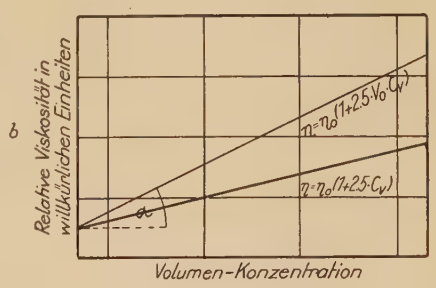
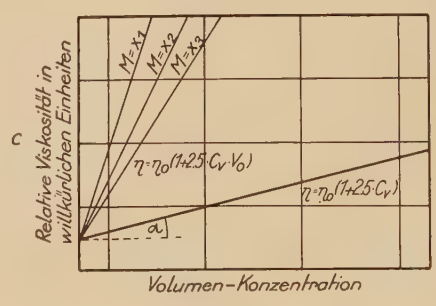
[1]) H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen Zellulose und Kautschuk (Berlin 1932).

[2]) W. Scheele, Kolloid-Z. **93**, 1 (1940).

vermitteln. Wir wollen dabei so vorgehen, daß wir einerseits die Viskositätsverhältnisse bei verdünnten Lösungen denjenigen bei konzentrierteren gegenüberstellen und andererseits zwischen Lösungen mit korpuskularen und solchen mit mehr gestreckten, fibrillaren Teilchen oder Molekülen unterscheiden. Wir bringen zu diesem Zweck zwei Übersichten, in denen die Zusammenhänge niedergelegt sind.

In der Übersicht 1, in welcher die Erscheinungen an verdünnten Lösungen zusammengestellt sind, haben wir drei Möglichkeiten (a, b und c) der Gestalt von Molekülen oder Teilchen ins Auge gefaßt, nämlich die ideale Kugelgestalt (a), die mehr gestreckte annähernd ellipsoide Gestalt (b) und das langgestreckte Fadenmolekül (c). Im ersten Falle gilt das Gesetz von Einstein (1). Die Viskosität ist nur eine Funktion der Volumenkonzentration. Die relative Viskosität als Funktion der Volumenkonzentration dargestellt, ergibt eine Gerade, die durch die Ordinate 1 geht und die mit $\tan g\, \alpha = 2{,}5$ gegen die Konzentrationsachse geneigt ist (Fig. a). Bereits in unserer Arbeit „Zur Kenntnis der

Übersicht 1.

Verdünnte Lösungen. Die Viskosität wächst linear mit der Konzentration.	Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration (schematisch).
a) Die Teilchen oder Moleküle sind ideal kugelförmig. Dann ist die Viskosität unabhängig von der Teilchengröße oder dem Molekulargewicht. $\eta = \eta_0 (1 + K c_v)$ (Einstein) (1) $K = 2{,}5$ η = Viskosität der Lösung η_0 = Viskosität des Lösungsmittels c_v = Volumenkonzentration Beispiel: Ölemulsionen, Suspensionen von Glaskügelchen.	
b) Die Gestalt der Teilchen oder Moleküle weicht ein wenig von derjenigen einer idealen Kugel ab. Die Viskosität ist noch praktisch unabhängig von der Teilchengröße oder dem Molekulargewicht. $\eta = \eta_0 (1 + K' c_v)$ (2) $K' > 2{,}5$ $\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\, c_v V_0)$ (3) (Bredée und de Booys) V_0 = Voluminosität $V_0 = \eta_s / 2{,}5\, c_v$ η/η_0 = relative Viskosität $\eta/\eta_0 - 1$ = spezifische Viskosität = η_s V_0 wird durch eine mehr gestreckte (ellipsoide) Gestalt der Moleküle oder aber durch deren Solvatation bzw. durch beides bedingt. Beispiel: Phenoplaste, Alkydharze, Anilinharze u. a. m.	
c) Die Moleküle des gelösten hochmolekularen Körpers sind langgestreckt (Kettenmoleküle als Fadenmoleküle). $\eta/\eta_0 - 1 = K_m \cdot M \cdot c$ (Staudinger) (4) K_m = Konstante c = Konzentration in Grundmolaritäten M = Molekulargewicht Die Viskosität ist der Molekulargröße proportional. Jede Fraktion bestimmten Molekulargewichts ein und desselben hochmolekularen Körpers hat ihre eigene Viskositäts-Konzentrations-Funktion. Beispiel: Zellulose und deren Derivate, Polyoxymethylene.	

Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd"[3]) führten wir hierüber aus, daß das Gesetz von Einstein einen idealisierten Grenzfall darstellt. Es wird nämlich selten Teilchen und wohl kaum Moleküle von idealer Kugelgestalt geben. Bei Ölemulsionen, deren Teilchen Tröpfchen sind, bei einigen Bioproteinen, bei denen der Svedbergsche Asymmetriefaktor nur wenig von 1 abweicht sowie bei Modellen von Kugelsuspensionen wurde das Gesetz bestätigt gefunden. Bei molekularen Lösungen hochmolekularer Verbindungen dagegen werden im allgemeinen mehr oder weniger große Abweichungen vom Einstein-Gesetz beobachtet, und zwar selbst dann, wenn die Konstitution der Moleküle eine vornehmlich runde Gestalt wahrscheinlich macht. Wir kommen damit zu der zweiten von uns in Betracht gezogenen Möglichkeit, bei der Teilchen oder Moleküle betrachtet werden, deren Gestalt von derjenigen einer idealen Kugel etwas abweicht (b). Zweckmäßig spricht man von korpuskularen Teilchen bzw. Molekülen. Die Erfahrung zeigt, daß in solchen Fällen die Konstante K der Einstein-Gleichung (1) nicht mehr gleich 2,5 ist, sondern daß sie diesen Wert mehr oder weniger überschreitet [Gleichung (2)]. Die relative Viskosität, als Funktion der Volumenkonzentration dargestellt, ergibt eine Gerade, die die Ordinate für $\eta_r = 1$ schneidet und bei der tang $\alpha > 2{,}5$ ist (Fig. b). Da die Einstein'sche Gleichung ($K = 2{,}5$) für Teilchen und große Moleküle von idealer Kugelgestalt abgeleitet wurde und auch dann die Experimente exakt beschreibt, wenn diese Bedingungen und alle sonstigen Voraussetzungen, die sie stellt, erfüllt werden, so besteht ihr besonderer Wert eben darin, daß man in solchen Fällen, wo Abweichungen von ihr auftreten, aus diesen gewisse Schlüsse auch über die Gestalt der gelösten Partikel ziehen kann. Dieser Gedankengang ist u. a. von Bredée und de Booys entwickelt worden[4]). Durch Einführung der Voluminosität V_0 in die ursprüngliche Gleichung von Einstein erhält man eine Zahl, die die Abweichungen von diesem Gesetz zum Ausdruck bringt [Gleichung (3)]. Die Voluminosität steht im allgemeinen sowohl mit der Gestalt als auch mit der Solvatation der Teilchen oder Moleküle in Zusammenhang; doch darf man vielleicht annehmen, daß der Zahlenwert für V_0 vornehmlich durch die morphologischen Verhältnisse bei den gelösten Partikeln bestimmt wird. Bei den Phenoplasten (Bakelite), den Anilin-Harzen (Cibanite), den Alkyd-Harzen u. ä. m. sowie bei den meisten der bekannten Naturharze findet man für V_0 Werte, die um 3 liegen. Daraus und weil bei diesen Harzen die Voluminosität praktisch unabhängig vom Molgewicht der Teilchen oder Moleküle ist, schließt man, daß die gelösten Partikel von korpuskularem Bau sind[5]). Aus den Viskositätsdaten der Lösungen manch anderer hochmolekularer Verbindungen dagegen errechnet man viel größere Werte für V_0[6]). Lösungen von Zellulosen und deren Abkömmlingen sowie Polystyrole z. B. zeigen solch hohe Voluminositäten, und daraus kann man schließen, daß hier Moleküle vorliegen, die ausgesprochen länglichen Bau haben, was auch mit ihrer Konstitution in Einklang steht. Gleichzeitig beobachtet man aber, daß in den eben diskutierten Fällen sehr hoher Voluminositäten die V_0-Werte mit dem Molekulargewicht ein- und desselben hochmolekularen Körpers einen Gang zeigen, womit wir zu der dritten von uns ins Auge gefaßten Möglichkeit kommen (c). In manchen Fällen dieser Art nämlich besteht — wie von H. Staudinger gezeigt werden konnte[7]) — eine einfache quantitative Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viskosität [Gleichung (4)]. In diesen Fällen kann man also aus der gemessenen Viskosität das Molekulargewicht des betreffenden hochmolekularen Körpers annähernd bestimmen. An den Zellulosen und ihren Derivaten sowie bei den Polyoxymethylenen u. a. konnte Staudinger sein Viskositätsgesetz bestätigen. In einer ganzen Zahl anderer Fälle jedoch findet er selbst dann Abweichungen von seinem Gesetz, wenn es sich bei den untersuchten Hochmolekularen — wie aus deren Konstitution hergeleitet werden kann — um Kettenmoleküle handelt. So gehorchen u. a. die Polystyrole, die homologen Kautschuke, die Polyakrylate und andere Polyvinylverbindungen nicht dem Staudinger'schen Viskositätsgesetz[8]). Daraus aber folgert Staudinger, daß in diesen Fällen entweder verzweigte Kettenmoleküle vorliegen oder aber Nebenreaktionen bei der Bildung der Polymeren diese Abweichungen hervorrufen.

Mit zunehmender Konzentration weicht die Viskositäts-Konzentrationsfunktion mehr und mehr von der Geraden ab, und zwar beobachtet

[3]) Vgl. Fußnote 2.

[4]) H. L. Bredée und I. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 34, 43 (1937); **91**, 39 (1940); Atti del X Congresso Internazionale di Chimica **1938**, 165.

[5]) R. Houwink, Physikalische Eigenschaften und Feinbau von Natur- und Kunstharzen (Leipzig 1934).

[6]) Vgl. Fußnote 4.

[7]) Vgl. Fußnote 1.

[8]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie (Braunschweig 1940), 166.

Übersicht 2.

Konzentriertere Lösungen. Die Viskosität wächst nicht mehr linear mit der Konzentration.

Es gibt zahlreiche Gleichungen, die die Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration für konzentriertere Lösungen beschreiben wollen. So haben u. a. Baker, Bingham, Fikentscher, Bungenberg de Jong, Kruyt und Lens, Kratky und Saito, Philippoff und Heß, Arrhenius, Ostwald sowie Bredée und de Booys Viskositätsformeln für konzentriertere Lösungen aufgestellt. Wir nennen nur die Gleichungen:

$$\frac{\log \eta_r}{c_v} = K \quad \text{(Arrhenius) und} \qquad (5)$$

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5 \cdot V_0}{6} \cdot c_v\right)^6 \quad \text{(Bredée und de Booys).} \qquad (6)$$

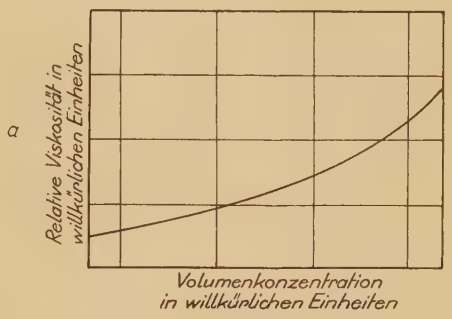
Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Voluminosität V_0 in (6) und der Konstanten K in (5). Eine derartige Beziehung besteht auch bei den anderen hier nicht besonders aufgeführten Gleichungen (vgl. Bredée und de Booys: Fußnote 4).

Ergibt sich keine Konstanz der V_0-Werte aus (6), so kann man mit Hilfe von (7b) V_0 korrigieren, d. h. konstant machen durch Einbeziehen des Gestrecktheitsfaktors a.

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5 \cdot V_0'}{6} \cdot c_v\right)^6 \quad \text{(Bredée und de Booys).} \qquad (7a)$$

$$V_0 = V_0' (1 + V_0' \cdot c_v)^{a-1} \qquad (7b)$$

Abhängigkeit der relativen Viskosität von der Volumenkonzentration (schematisch)



man ein überproportionales Anwachsen der Viskosität (vgl. die Übersicht 2). Zahlreich sind die Bemühungen, durch Herleitung von Gleichungen diese Verhältnisse einheitlich zu beschreiben[9]). Besondere Schwierigkeiten bereitet es hierbei, die jeweiligen Befunde in einen physikalisch-chemischen Zusammenhang einzuordnen, sie also richtig zu deuten. Tatsächlich gehen die meisten der bekannten Viskositätsformeln über eine formale Beschreibung der Experimente nicht hinaus. Im allgemeinen sind die vorgeschlagenen Gleichungen dadurch ausgezeichnet, daß sie Glieder mit höheren Potenzen der Konzentration enthalten[10]). Neuerdings hat Bredée eine Viskositätsformel für höhere Konzentrationen entwickelt [Gleichung (6) der Übersicht 2], die nur eine Konstante enthält, nämlich die bereits erwähnte Voluminosität V_0 und bei der die Volumenkonzentration c_v in der 6. Potenz auftritt. In einer längeren Abhandlung, die sich mit den verschiedenen Viskositätsbeziehungen beschäftigt, hat Bredée dargetan, in welchem Verhältnis sein V_0 zu den Konstanten der Gleichungen anderer Forscher steht[11]).

Aus den Darlegungen, die Bredée über seine Viskositätsformel gemacht hat, meinen wir entnehmen zu sollen, daß sein 6-Potenzgesetz für verdünnte Lösungen und $V_0 = 1$ in die Einstein-Gleichung übergeht. Von besonderem Interesse sind jedoch solche Fälle, in denen die Beziehung (6) nicht streng gilt, was darin zum Ausdruck kommt, daß die in Gebieten hoher Konzentrationen mit Hilfe von (6) berechneten Voluminositäten nicht konstant gefunden werden, sondern mit der Konzentration einen Gang zeigen[12]). Uns scheint es sehr wesentlich zu sein, daß Bredée durch Hinzuziehen einer weiteren Gleichung (7b), in der nunmehr neben V_0' eine weitere, als viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor bezeichnet Konstante a auftritt, die jeweiligen Abweichungen von seinem 6-Potenzgesetz zahlenmäßig zum Ausdruck bringt und daß er diese Abweichungen ebenfalls — ähnlich wie die Voluminosität — mit der Form der Teilchen oder Moleküle in Zusammenhang bringen will. Tatsächlich konnte Bredée zeigen, daß bei hochmolekularen Verbindungen eine funktionelle Beziehung zwischen der Voluminosität V_0 und

[9]) Vgl. die zusammenfassenden Bemerkungen hierüber bei H. L. Bredée (Fußnote 4) sowie H. Mark, Hochpolymere Chemie I (Leipzig 1940).

[10]) Vgl. auch Wo. Ostwald und K. Mündler, Kolloid-Z. **24**, 7 (1919).

[11]) H. L. Bredée und I. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).

[12]) Die inkonstanten, mit Hilfe der 6-Potenzformel berechneten Voluminositäten werden mit V_0' bezeichnet.

dem viskosimetrischen Gestrecktheitsfaktor a besteht und daß diese Abhängigkeit der V_0 von a bei natürlichen Hochpolymeren einen anderen Verlauf zeigt als bei synthetischen[13]). Setzt man in (7b) a = 1, so wird $V_0 = V_0'$, woraus sich ergibt, daß in diesem ausgezeichneten Falle das 6-Potenzgesetz Gültigkeit hat. Setzt man dagegen a = 0 oder für a Werte, die größer als 0 sind, so sieht man, daß für sehr kleine Konzentrationen, d. h. bei unendlicher Verdünnung, $V_0' = V_0$ wird.

Es sollen nun in den folgenden Abschnitten unsere Messungen an konzentrierteren Lösungen der Anilin-Formaldehydharze beschrieben werden. Bei deren Auswertung folgten wir wiederum den von Bredée und de Booys entwickelten Vorstellungen.

Experimentelles.

Die für die Untersuchungen verwendeten Harze waren Blockpolymerisate; sie wurden also durch Zusammenschmelzen von Anhydroformaldehydanilin unter Zusatz von wenig Salzsäure erhalten. Blockpolymerisat I war ein bernsteingelbes Harz, während die beiden Blockpolymerisate II und III von rotbrauner Farbe waren. Es ist uns noch nicht möglich zu sagen, unter welchen Bedingungen man gelbe oder rote Harze erhält. Die Katalysatormenge mag dabei von Bedeutung sein. Noch wesentlicher scheint es indessen zu sein, unter welchen Bedingungen man sich die primäre Reaktion, nämlich die Umlagerung des Anhydroformaldehydanilins in den p-Aminoanhydrobenzylalkohol, abspielen läßt. Jedoch können wir keinerlei genauere Aussagen über diese Frage machen. Das Anhydroformaldehydanilin stellten wir durch Einwirkung von Paraform (etwas mehr als die berechnete Menge) auf eine siedende Lösung von Anilin im Amylazetat dar. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in farblosen Nadeln aus. Sie wurden abgesaugt und mit Azeton und Äther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Amylazetat war das Methylenanilin genügend rein. Wir bestimmten auch sein Molekulargewicht nach der Methode der Siedepunktserhöhung und benutzten hierbei Amylalkohol als Lösungsmittel. Die Tabelle I enthält die Versuchsresultate. Es wurde ein Mittelwert von 115,3 für das Molgewicht des Anhydroformaldehydanilins gefunden. Die mittlere Abweichung der Einzelbestimmungen beträgt ± 5,57 oder ± 4,8 Proz. Der Wert von 115,3 ist etwas zu

[13]) Vgl. Fußnote 4.

Tabelle I.

Molekulargewichtsbestimmungen von Anhydroformaldehydanilin in Amylalkohol nach der Siedepunktsmethode. Siedepunkt des Amylalkohols: 138°; molare Siedepunktserhöhung: 2,6°.

Einwaage in g	Lösungsmittel ccm	Lösungsmittel g	gemess. Siedepunktserhöhung	Mol.-Gewicht
0,3335	25	20,25	0,38	113
0,6273	25	20,25	0,77	104,5
0,5696	25	20,25	0,65	115
0,5682	25	20,25	0,65	112
0,5208	25	20,25	0,58	115
0,5931	25	20,25	0,68	112
0,6093	25	20,25	0,61	128
0,6152	25	20,25	0,67	118
0,5730	25	20,25	0,63	117
0,5594	25	20,25	0,62	116
0,5878	25	20,25	0,65	116
0,6284	25	20,25	0,69	117

Mittelwert: 115,3 ± 5,57 oder ± 4,8 Proz.

hoch; denn theoretisch soll das Molgewicht des Methylenanilins 105 betragen. Nun ist aber bekannt, daß die in Frage stehende Verbindung bei niederen Temperaturen das dreifache Molgewicht besitzt, woraus hervorgeht, daß Methylenanilin in Substanz ein trimerer Körper ist[14]). Wir folgern daher, daß bei der Siedetemperatur des Amylalkohols eine annähernd vollständige Aufspaltung in das Monomere eingetreten ist. Das etwas zu hohe Molgewicht kann daher damit erklärt werden, daß noch geringe Mengen des trimeren Produktes bei der Siedetemperatur des Amylalkohols mit dem Monomeren im Gleichgewicht stehen. Die Messungen zeigen also, daß unser Anhydroformaldehydanilin von genügender Reinheit war; andernfalls hätte das Molgewicht kleiner gefunden werden müssen.

Über die Durchführung der Viskositätsmessungen wurde bereits in unserer Abhandlung: Zur Kenntnis der Kunstharze aus Anilin und Formaldehyd, ausgeführt[15]), so daß wir auf eine Beschreibung der Versuchsanordnung an dieser Stelle verzichten können. Als Lösungsmittel verwendeten wir wiederum Kresol, das vor dem Gebrauch einer sorgfältigen Destillation unterworfen wurde.

Zum Vergleich wurden auch Viskositätsmessungen an einem Novolack durchgeführt.

[14]) John G. Miller und E. C. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3698 (1932). — Auch die Reaktionsprodukte aus p-Toluolsulfonsäureamid und Formaldehyd sind trimere Körper (L. Mc Master, J. Amer. chem. Soc. **56**, 204, 1934).

[15]) Vgl. Fußnote 2.

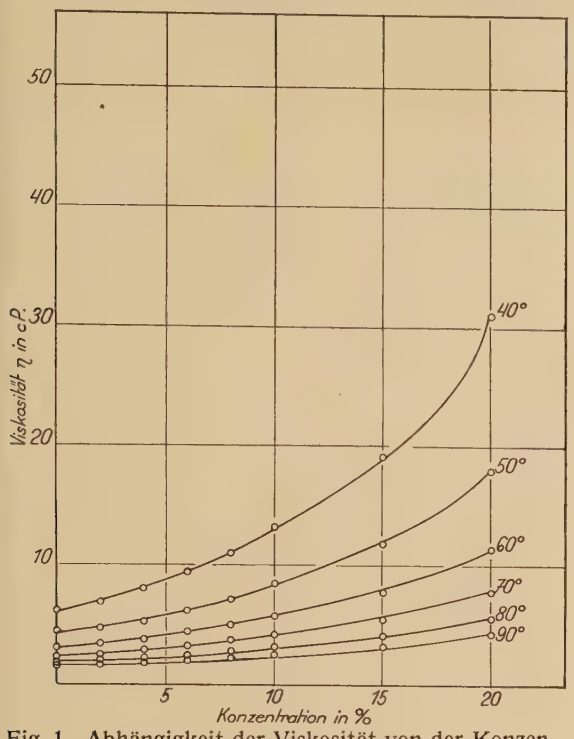


Fig. 1. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Blockpolymerisat I.

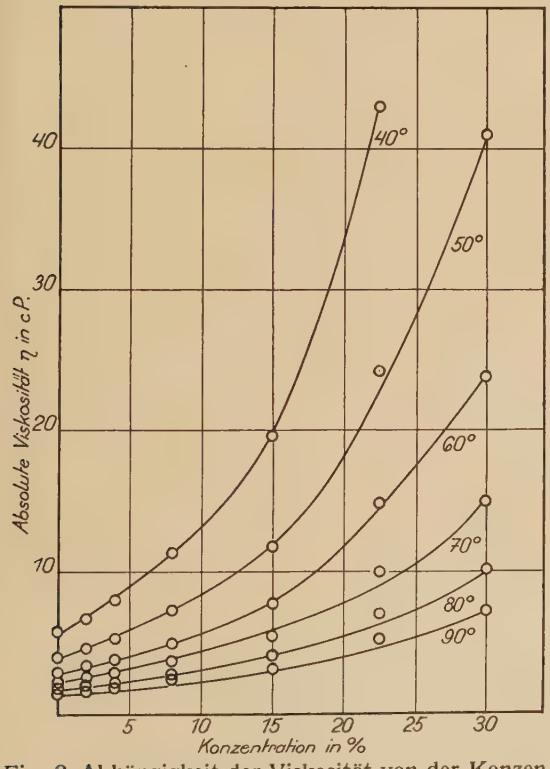


Fig. 2. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Blockpolymerisat II.

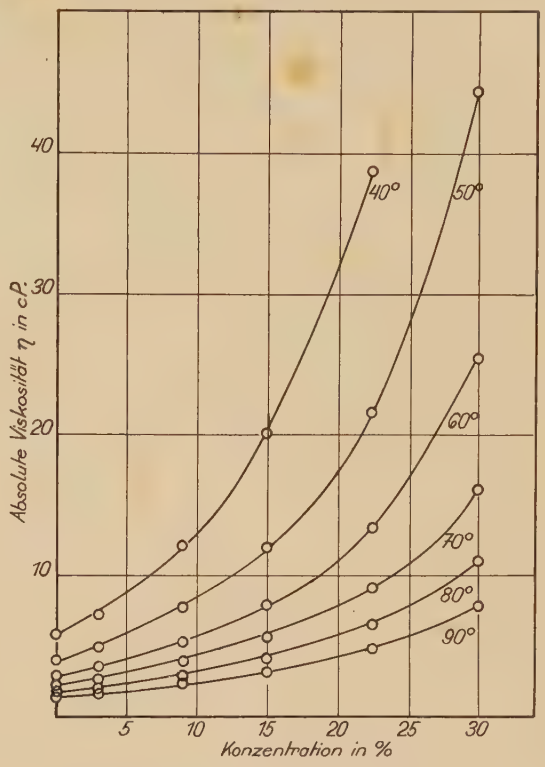


Fig. 3. Abhängigkeit der Viskosität von der Konzentration beim Blockpolymerisat III.

Dieser wurde durch Einwirkung von Paraform auf Karbolsäure erhalten und nach der Vakuumdestillation mit ein wenig Hexamethylentetramin versetzt und einige Zeit getempert. Dadurch wurde erreicht, daß die Kondensation etwas weitergetrieben wurde. Das Harz war u. a. in Amylalkohol löslich; in diesem Lösungsmittel wurden auch die Viskositätsmessungen ausgeführt.

Die Versuchsergebnisse und deren Diskussion.

Die Ergebnisse unserer Versuche an den Anilin-Formaldehydharzen sind in den Fig. 1—6 graphisch dargestellt. Die Fig. 1—3 zeigen den Gang der gemessenen Viskositäten mit der Konzentration (Gramm pro 100 ccm Lösung). Bereits oberhalb der 10proz. Lösungen wird das überproportionale Anwachsen der Viskosität in allen drei Fällen deutlich. Gleichzeitig wird es mit abnehmender Temperatur immer ausgeprägter. Die Fig. 4—6 zeigen die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur für die Lösungen der drei Blockpolymerisate bei den einzelnen Konzentrationen. Es ist in jedem Falle sowohl $\log 1/\eta$ als auch $\log 1/\eta_r$ als Funktion von $1/T$ dargestellt

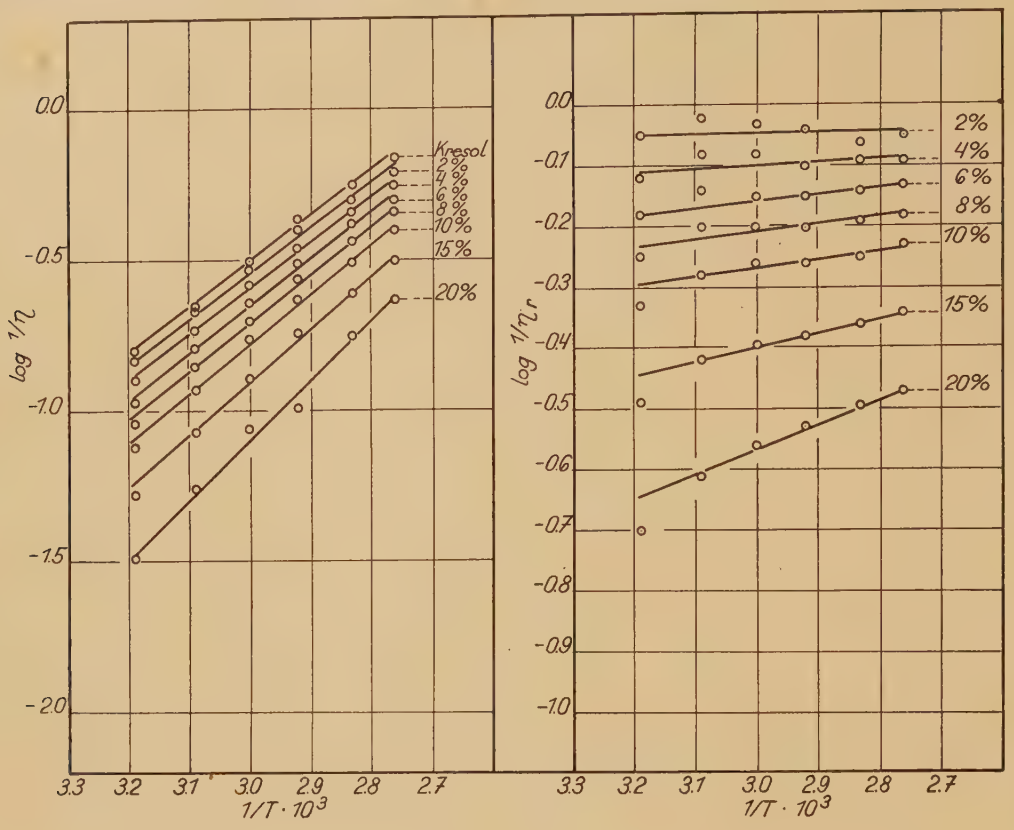


Fig. 4. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim Blockpolymerisat I.

worden. Wir möchten meinen, daß die einzelnen Figuren mit ihren Kurven ein Zeugnis von der Genauigkeit unserer Messungen ablegen. Für alle Konzentrationen finden wir das Gesetz

$$\varphi = \frac{1}{\eta} = A \cdot e^{-k/T}$$

bestätigt.

In den Tabellen II—V haben wir die Viskositätsdaten der Lösungen unserer Harze und sämtliche aus ihnen berechneten Größen zusammengestellt. Die dritte Spalte enthält die Viskosität der Lösungen η, die vierte die des Lösungsmittels η_0 (bei den Blockpolymerisaten I, II und III: Kresol, beim Novolack: Amylalkohol). In der fünften Senkrechten ist die relative Viskosität η_r angegeben. Die sechste Senkrechte enthält die Volumenkonzentration c_v. Bei deren Berechnung setzten wir für das spezifische Gewicht s der Blockpolymerisate (Anilin-Formaldehydharze) 1,25, während für den Novolack $s = 1{,}22$ zugrunde gelegt wurde. Wir berücksichtigten wiederum die Ausdehnung der Lösung durch Temperaturerhöhung, weswegen die angegebenen Volumenkonzentrationen mit der Temperatur etwas abnehmen. Aus allen genannten Daten errechneten wir die in Spalte 7 aufgeführten Voluminositäten nach der von Bredée modifizierten Einstein'schen Formel [Formel (3) der Übersicht 1]. Selbstverständlich stimmt dieses Gesetz nicht, weil — wie die Kurven der Fig. 1—3 zeigen — die Viskositäten nicht linear mit der Konzentration ansteigen. Die Zahlen wurden aber vorgeführt, um zu zeigen, wie groß die Abweichungen der V_0-Werte sind; sie sollen also nur eine Vorstellung von den Verhältnissen geben. Beim Blockpolymerisat II z. B. (Tabelle III) ist V_0 für 40° und eine Konzentration von 2 Proz. 4,28, dagegen für 40° und $c = 30$ Proz. 21,8, also rund fünfmal größer als bei der kleineren Konzentration. Allerdings werden die Unterschiede mit abnehmender Konzentration schnell kleiner, weil man sich dem Gebiete des praktisch linearen Ansteigens der Viskosität mit der Konzentration nähert. Wendet man nun die 6-Potenzformel von Bredée an [Formel (6) der Übersicht 2], so erhält man für die Voluminositäten die in der achten Senkrechten angegebenen Werte V_0'. Bei Betrachtung der Zahlen erkennt man, daß die Vo-

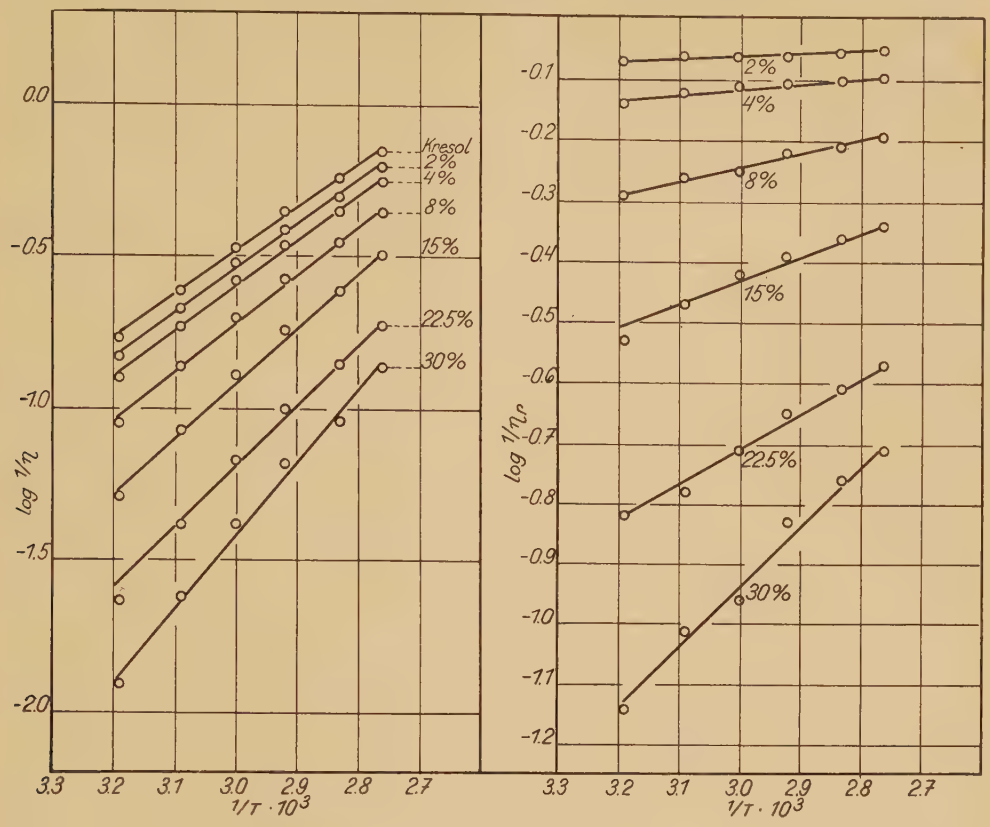


Fig. 5. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim Blockpolymerisat II.

luminositäten höchstens als annähernd konstant angesehen werden können. Bei genauerem Zusehen ergibt sich vielmehr, daß die berechneten V_0'-Werte sowohl mit der Temperatur bei ein und derselben Konzentration als auch mit der Konzentration bei ein und derselben Temperatur einen Gang aufweisen. Sie fallen mit abnehmender Konzentration und zunehmender Temperatur, was besonders deutlich bei den Blockpolymerisaten II und III sowie dem Novolack zu beobachten ist. Wir untersuchten — nur um einen Vergleich zu haben — weiterhin, welches Resultat man erhält, wenn man die Viskositätsformel von Arrhenius [Formel (5) der Übersicht 2] zugrunde legt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Spalte 9 der Tabellen angegeben. Es ergibt sich, daß auch der Ausdruck $\log \eta_r/c_v$ der Arrhenius'schen Gleichung einen Gang zeigt, und zwar ebenfalls sowohl mit der Temperatur als auch mit der Konzentration und im übrigen im gleichen Sinne wie die V_0'-Werte der Spalte 8. Die Senkrechten 10—13 enthalten die für die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität erforderlichen Unterlagen.

Es ergibt sich also, daß sowohl die 6-Potenzformel von Bredée und de Booys als auch die Formel von Arrhenius die gefundenen Viskositätsfunktionen nicht zu beschreiben vermögen. Daß die Gleichung von Bredée die Verhältnisse nicht wiederzugeben vermag, wundert uns nicht, denn wir führten bereits weiter oben aus, daß wir Bredée's Darlegungen über sein Viskositätsgesetz so verstehen, daß seine 6-Potenzformel nur dann eine Konstanz der V_0-Werte ergibt, wenn der viskosimetrische Gestrecktheitsfaktor $a = 1$ ist. Das braucht bei den hier in Frage stehenden Harzen aber nicht der Fall zu sein, und daher dürfen auch Abweichungen von der 6-Potenzformel bei höheren Konzentrationen durchaus erwartet werden.

Es empfiehlt sich, einmal die Ausmaße der Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment festzustellen, um auf diese Weise eine Vorstellung von der Größe der Abweichungen von beiden Viskositätsformeln zu erhalten. Dabei muß man unterscheiden zwischen dem Gang, den die V_0'-Werte bzw. die K-Werte der Gleichung von Arrhenius mit der Temperatur zeigen, und

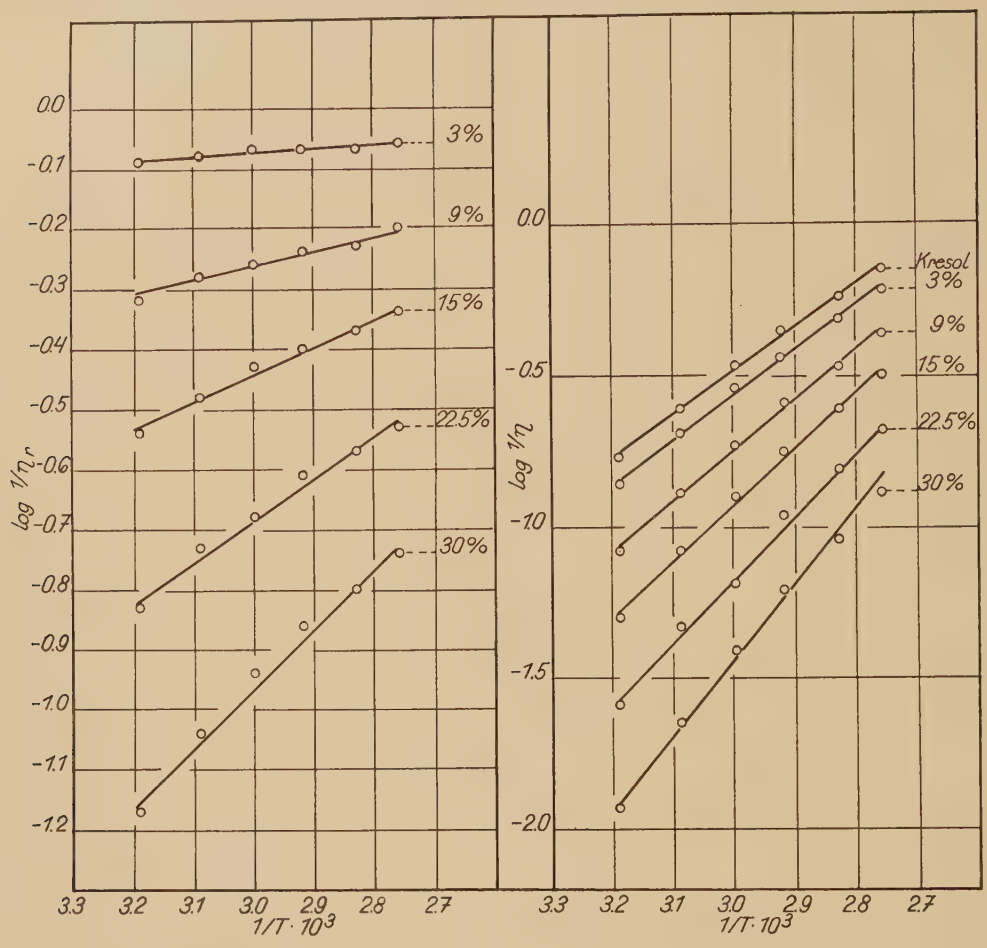


Fig. 6. Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur beim Blockpolymerisat III.

der Abhängigkeit, die diese Größen von der Konzentration aufweisen. Wir haben daher einerseits die V_0'-Werte bzw. die K-Werte für ein und dieselbe Temperatur über alle Konzentrationen und andererseits für ein und dieselbe Konzentration über alle Temperaturen gemittelt. Mit Hilfe des Ausdrucks

$$\pm\sqrt{\frac{\Sigma \Delta z^2}{n-1}}$$

berechneten wir alsdann die mittlere Streuung der Einzelwerte. Im ersten Falle erhalten wir auf diese Weise eine Vorstellung von der Größe der Temperaturabhängigkeit der Werte bei den einzelnen Konzentrationen und im zweiten bekommen wir ein Bild von der Konzentrationsabhängigkeit der berechneten Größen bei den einzelnen Temperaturen. Die Resultate sind in den Tabellen VI und VII sowie VIII und IX zusammengestellt, und zwar geben die Tabellen VI und VII eine Vorstellung der Streuung, die durch die Temperaturabhängigkeit der V_0'-Werte bzw. K-Werte bedingt wird, während die Tabellen VIII und IX das Ausmaß der Streuungen veranschaulichen, das durch die Konzentrationsabhängigkeit der nämlichen Größen bei jeweils ein und derselben Temperatur hervorgerufen wird.

Bei Betrachtung der Tabellen VI und VII ergibt sich zunächst, daß die Mittelwerte $V_0'(M)$ bzw. $K(M)$ mit der Konzentration etwas ansteigen, entsprechend dem Umstand, daß bei höheren Konzentrationen verschiedene Störungen in den Lösungen zu erwarten sind, die eine Vergrößerung von $V_0'(M)$ hervorrufen können. Damit in Zusammenhang nehmen auch die mittleren Abweichungen der Einzelwerte mit der Konzentration etwas zu; doch ist dieser Gang nicht in allen Fällen deutlich ausgeprägt. Wesentlich ist nun, daß die mittleren prozentualen Streuungen der V_0'-Werte bei den einzelnen Konzentrationen von

Tabelle II. Zusammenstellung der Viskositätsdaten für das Blockpolymerisat I.
(Messungen in Kresol.)

c in %	T in C°	η in cP	η_0 in cP	$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$	c_v	$\frac{\eta_r - 1}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0$	$\frac{(\sqrt[6]{\eta_r} - 1) \cdot 6}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0'$	$\frac{\log \eta_r}{c_v} = K$	$\frac{1}{\eta}$	$\log \frac{1}{\eta}$	$\frac{1}{\eta_r}$	$\log \frac{1}{\eta_r}$
20	40	$30{,}9_5$	$6{,}15_0$	$5{,}0_3$	$1{,}58 \cdot 10^{-1}$	$10{,}2$	$4{,}7_0$	$4{,}4_4$	0,0323	−1,491	0,199	−0,701
	50	$18{,}0_0$	$4{,}47_0$	$4{,}0_3$	$1{,}56 \cdot 10^{-1}$	$7{,}7_7$	$4{,}0_3$	$3{,}8_8$	0,0556	−1,255	0,248	−0,606
	60	$11{,}4_2$	$3{,}14_0$	$3{,}6_4$	$1{,}55 \cdot 10^{-1}$	$6{,}8_2$	$3{,}7_2$	$3{,}6_2$	0,0875	−1,058	0,275	−0,561
	70	$7{,}8_0$	$2{,}29_5$	$3{,}40_0$	$1{,}54 \cdot 10^{-1}$	$6{,}2_3$	$3{,}5_2$	$3{,}4_5$	0,128	−0,893	0,294	−0,532
	80	$5{,}6_2$	$1{,}79_0$	$3{,}1_4$	$1{,}53 \cdot 10^{-1}$	$5{,}5_9$	$3{,}3_0$	$3{,}2_5$	0,178	−0,750	0,319	−0,496
	90	$4{,}2_5$	$1{,}44_7$	$2{,}9_4$	$1{,}51 \cdot 10^{-1}$	$5{,}1_3$	$3{,}1_3$	$3{,}1_0$	0,235	−0,625	0,340	−0,469
15	40	$19{,}0_5$	$6{,}15_0$	$3{,}10_0$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$7{,}1_2$	$4{,}2_2$	$4{,}1_6$	0,0525	−1,280	0,3225	−0,491
	50	$11{,}7_8$	$4{,}47_0$	$2{,}64_0$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$5{,}6_0$	$3{,}6_1$	$3{,}6_1$	0,0849	−1,071	0,378	−0,423
	60	$7{,}7_8$	$3{,}14_0$	$2{,}48_0$	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$5{,}1_0$	$3{,}3_8$	$3{,}4_0$	0,1285	−0,891	0,403	−0,395
	70	$5{,}47_0$	$2{,}29_5$	$2{,}38_5$	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$	$4{,}8_2$	$3{,}2_6$	$3{,}2_8$	0,183	−0,738	0,419	−0,398
	80	$4{,}05_0$	$1{,}79_0$	$2{,}26_0$	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$	$4{,}3_8$	$3{,}0_4$	$3{,}0_8$	0,247	−0,607	0,4425	−0,355
	90	$3{,}15_0$	$1{,}44_7$	$2{,}18_0$	$1{,}14 \cdot 10^{-1}$	$4{,}1_4$	$2{,}9_3$	$2{,}9_6$	0,3175	−0,498	0,458	−0,339
10	40	$13{,}1_8$	$6{,}15_0$	$2{,}14_0$	$7{,}88 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7_8$	$4{,}1_1$	$4{,}1_8$	0,0758	−1,120	0,467	−0,331
	50	$8{,}4_5$	$4{,}47_0$	$1{,}89_0$	$7{,}81 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5_0$	$3{,}4_4$	$3{,}5_3$	0,1185	−0,926	0,529	−0,277
	60	$5{,}7_5$	$3{,}14_0$	$1{,}83_0$	$7{,}75 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2_8$	$3{,}2_8$	$3{,}3_8$	0,174	−0,759	0,547	−0,262
	70	$4{,}2_2$	$2{,}29_5$	$1{,}83_5$	$7{,}69 \cdot 10^{-2}$	$4{,}3_3$	$3{,}3_4$	$3{,}4_3$	0,237	−0,625	0,545	−0,264
	80	$3{,}16_0$	$1{,}79_0$	$1{,}76_0$	$7{,}63 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_8$	$3{,}1_2$	$3{,}2_2$	0,3165	−0,510	0,568	−0,246
	90	$2{,}48_5$	$1{,}44_7$	$1{,}71_5$	$7{,}57 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_8$	$2{,}9_8$	$3{,}0_9$	0,4025	−0,395	0,583	−0,234
8	40	$10{,}9_5$	$6{,}15_0$	$1{,}7_8$	$5{,}90 \cdot 10^{-2}$	$5{,}2_8$	$4{,}1_1$	$4{,}2_4$	0,0913	−1,040	0,5615	−0,251
	50	$7{,}1_2$	$4{,}47_0$	$1{,}5_9$	$5{,}86 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_3$	$3{,}4_4$	$3{,}4_3$	0,1405	−0,852	0,629	−0,201
	60	$5{,}0_0$	$3{,}14_0$	$1{,}5_9$	$5{,}81 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_6$	$3{,}4_7$	$3{,}4_6$	0,200	−0,699	0,629	−0,201
	70	$3{,}6_5$	$2{,}29_5$	$1{,}5_9$	$5{,}77 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_8$	$3{,}5_0$	$3{,}4_8$	0,274	−0,562	0,629	−0,201
	80	$2{,}77_5$	$1{,}79_0$	$1{,}5_5$	$5{,}72 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8_5$	$3{,}1_8$	$3{,}3_2$	0,360	−0,442	0,645	−0,191
	90	$2{,}1_9$	$1{,}44_7$	$1{,}51_0$	$5{,}68 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_9$	$3{,}0_0$	$3{,}1_5$	0,457	−0,340	0,662	−0,179
6	40	$9{,}3_5$	$6{,}15_0$	$1{,}52_0$	$4{,}72 \cdot 10^{-2}$	$4{,}4_1$	$3{,}6_8$	$3{,}8_6$	0,107	−0,971	0,6575	−0,182
	50	$6{,}2_2$	$4{,}47_0$	$1{,}39_0$	$4{,}68 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_4$	$2{,}9_0$	$3{,}0_6$	0,161	−0,793	0,719	−0,143
	60	$4{,}38_5$	$3{,}14_0$	$1{,}39_5$	$4{,}65 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_0$	$2{,}9_4$	$3{,}1_2$	0,228	−0,642	0,716	−0,145
	70	$3{,}23_5$	$2{,}29_5$	$1{,}41_0$	$4{,}62 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_5$	$3{,}0_7$	$3{,}2_3$	0,309	−0,510	0,709	−0,149
	80	$2{,}41_0$	$1{,}79_0$	$1{,}39_0$	$4{,}58 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_1$	$2{,}9_6$	$3{,}1_2$	0,415	−0,382	0,719	−0,143
	90	$1{,}97_0$	$1{,}44_7$	$1{,}36_0$	$4{,}54 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_7$	$2{,}7_8$	$2{,}9_5$	0,5075	−0,295	0,735	−0,134
4	40	$8{,}02_0$	$6{,}15_0$	$1{,}30_5$	$3{,}15 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8_1$	$3{,}4_0$	$3{,}6_8$	0,125	−0,903	0,766	−0,116
	50	$5{,}3_4$	$4{,}47_0$	$1{,}19_3$	$3{,}12 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4_8$	$2{,}2_9$	$2{,}4_6$	0,187	−0,728	0,837	−0,077
	60	$3{,}78_0$	$3{,}14_0$	$1{,}20_0$	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	$2{,}5_8$	$2{,}4_0$	$2{,}5_6$	0,2645	−0,578	0,833	−0,079
	70	$2{,}88_5$	$2{,}29_5$	$1{,}25_5$	$3{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_2$	$3{,}0_1$	$3{,}2_0$	0,3465	−0,460	0,797	−0,099
	80	$2{,}2_0$	$1{,}79_0$	$1{,}24$	$3{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_4$	$2{,}8_6$	$3{,}0_5$	0,454	−0,343	0,806	−0,094
	90	$1{,}79_0$	$1{,}44_7$	$1{,}2_4$	$3{,}03 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_7$	$2{,}8_9$	$3{,}0_8$	0,5585	−0,253	0,806	−0,094
2	40	$6{,}9_1$	$6{,}15_0$	$1{,}12_2$	$1{,}57 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_1$	$2{,}9_6$	$3{,}1_8$	0,145	−0,839	0,890	−0,051
	50	$4{,}67_5$	$4{,}47_0$	$1{,}04_5$	$1{,}56 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1_5$	$1{,}1_4$	$1{,}2_2$	0,214	−0,670	0,966	−0,015
	60	$3{,}36_6$	$3{,}14_0$	$1{,}06_8$	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7_5$	$1{,}7_1$	$1{,}8_5$	0,2975	−0,527	0,936	−0,029
	70	$2{,}53_0$	$2{,}29_5$	$1{,}10_0$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6_0$	$2{,}4_9$	$2{,}6_9$	0,395	−0,403	0,909	−0,041
	80	$1{,}99_5$	$1{,}79_0$	$1{,}1_4$	$1{,}53 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6_6$	$3{,}4_5$	$3{,}7_2$	0,501	−0,300	0,8775	−0,057
	90	$1{,}60_5$	$1{,}44_7$	$1{,}1_1$	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$	$2{,}8_9$	$2{,}7_8$	$2{,}9_8$	0,623	−0,206	0,901	−0,045

einer Größe sind, die weit außerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt, und daß die mittleren Streuungen der V_0'-Werte der Tabelle VI praktisch gleich denjenigen der K-Werte in Tabelle VII sind. Letzteres ist wohl auch zu erwarten; denn selbstverständlich muß die Streuung der Werte, die ja durch die Temperaturabhängigkeit bewirkt wird, bei beiden Gesetzen gleichermaßen zum Ausdruck kommen. Man muß sich immer vor Augen führen, daß die in den Tabellen VI und VII angegebenen V_0'-Werte bzw. K-Werte Mittelwerte sind, $V_0'(M)$ bzw. $K(M)$, die aus den in den Spalten 8 und 9 der Tabellen II bis V aufgeführten Einzelwerten für die verschiedenen

Tabelle III. Zusammenstellung der Viskositätsdaten für das Blockpolymerisat II. (Messungen in Kresol.)

c in %	T in C°	η in cP	η_0 in cP	$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$	c_v	$\frac{\eta_r - 1}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0$	$\frac{(\sqrt[6]{\eta_r} - 1) \cdot 6}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0'$	$\frac{\log \eta_r}{c_v} = K$	$\frac{1}{\eta}$	$\log \frac{1}{\eta}$	$\frac{1}{\eta_r}$	$\log \frac{1}{\eta_r}$
30	40	80,3	5,80	$13{,}8_4$	$2{,}36 \cdot 10^{-1}$	$21{,}8_0$	$5{,}5_9$	4,78	0,01245	—1,905	0,0722	—1,141
	50	41,4	4,02	$10{,}2_9$	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$	$15{,}9_0$	$4{,}8_7$	4,28	0,02415	—1,617	0,0972	—1,012
	60	$23{,}7_5$	2,92	$8{,}1_3$	$2{,}32 \cdot 10^{-1}$	$12{,}3_0$	$4{,}3_3$	3,92	0,0421	—1,376	0,123	—0,910
	70	15,0	2,23	$6{,}7_4$	$2{,}30 \cdot 10^{-1}$	10,0	$3{,}9_1$	3,61	0,0666	—1,177	0,148	—0,830
	80	10,11	$1{,}75_3$	5,79	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	$8{,}3_7$	$3{,}5_6$	3,33	0,099	—1,044	0,173	—0,762
	90	7,24	1,42	5,09	$2{,}27 \cdot 10^{-1}$	$7{,}2_0$	$3{,}2_9$	3,11	0,138	—0,860	0,197	—0,706
22,5	40	43,0	5,80	7,42	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$	$14{,}5_0$	$5{,}3_8$	4,92	0,0233	—1,633	0,135	—0,870
	50	24,22	4,02	6,04	$1{,}76 \cdot 10^{-1}$	$11{,}4_5$	$4{,}7_8$	4,43	0,0413	—1,384	0,165	—0,783
	60	14,81	2,92	5,08	$1{,}74_5 \cdot 10^{-1}$	$9{,}3_5$	$4{,}2_8$	4,04	0,0675	—1,170	0,197	—0,706
	70	9,99	2,23	4,48	$1{,}73 \cdot 10^{-1}$	$8{,}0_5$	$3{,}9_4$	3,76	0,100	—1,000	0,223	—0,652
	80	7,04	$1{,}75_3$	4,02	$1{,}72 \cdot 10^{-1}$	7,03	3,64	3,51	0,142	—0,848	0,248	—0,606
	90	5,21	1,42	3,67	$1{,}70_5 \cdot 10^{-1}$	$6{,}2_7$	3,41	3,31	0,192	—0,717	0,272	—0,565
15	40	19,55	5,80	3,37	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$8{,}0_5$	4,56	4,48	0,0512	—1,291	0,297	—0,527
	50	11,80	4,02	2,94	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$6{,}6_3$	$4{,}0_4$	4,01	0,0847	—1,072	0,340	—0,469
	60	7,75	2,92	2,65	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$5{,}6_9$	$3{,}6_4$	3,65	0,129	—0,889	0,377	—0,424
	70	5,46	2,23	2,45	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0_5$	$3{,}3_6$	3,38	0,183	—0,738	0,408	—0,389
	80	4,05	$1{,}75_3$	2,31	$1{,}14_5 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5_8$	3,14	3,18	0,247	—0,607	0,433	—0,364
	90	3,11	1,42	2,19	$1{,}13_5 \cdot 10^{-1}$	4,19	$2{,}9_6$	2,99	0,322	—0,492	0,457	—0,340
8	40	11,25	5,80	$1{,}94_0$	$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$5{,}9_8$	$4{,}4_6$	4,57	0,0889	—1,051	0,515	—0,288
	50	$7{,}2_9$	4,02	$1{,}81_0$	$6{,}25 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1_8$	$4{,}0_0$	4,13	0,1370	—0,863	0,552	—0,258
	60	$5{,}02_5$	2,92	$1{,}72_2$	$6{,}2 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_6$	$3{,}6_8$	3,81	0,199	—0,700	0,564	—0,249
	70	$3{,}71_5$	2,23	$1{,}66_5$	$6{,}15 \cdot 10^{-2}$	4,33	$3{,}4_7$	3,59	0,269	—0,570	0,601	—0,221
	80	$2{,}83_5$	$1{,}75_3$	$1{,}61_5$	$6{,}1 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_3$	$3{,}2_7$	3,41	0,352	—0,453	0,619	—0,208
	90	$2{,}22_5$	1,42	$1{,}56_5$	$6{,}06 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_3$	$3{,}0_7$	3,22	0,450	—0,347	0,638	—0,195
4	40	8,00	5,80	$1{,}38_0$	$3{,}15 \cdot 10^{-2}$	$4{,}8_3$	4,19	4,42	0,125	—0,903	0,724	—0,140
	50	$5{,}32_0$	4,02	$1{,}32_5$	$3{,}12 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_6$	3,69	3,91	0,188	—0,726	0,755	—0,122
	60	$3{,}78_5$	2,92	$1{,}29_5$	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	3,81	3,40	3,61	0,264	—0,578	0,773	—0,112
	70	$2{,}85_0$	2,23	$1{,}28_0$	$3{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}6_4$	$3{,}2_7$	3,47	0,351	—0,455	0,781	—0,107
	80	$2{,}21_0$	$1{,}75_3$	$1{,}26_0$	$3{,}05 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_1$	$3{,}0_7$	3,28	0,452	—0,345	0,793	—0,101
	90	$1{,}76_5$	1,42	$1{,}24_3$	$3{,}03 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2_0$	$2{,}9_3$	3,10	0,567	—0,246	0,803	—0,095
2	40	$6{,}7_6$	5,80	$1{,}16_8$	$1{,}57 \cdot 10^{-2}$	4,28	3,98	4,27	0,148	—0,830	0,855	—0,068
	50	$4{,}63_0$	4,02	$1{,}15_2$	$1{,}56 \cdot 10^{-2}$	3,90	$3{,}6_8$	3,94	0,216	—0,666	0,868	—0,061
	60	$3{,}34_5$	2,92	$1{,}14_7$	$1{,}55 \cdot 10^{-2}$	$3{,}7_9$	$3{,}5_7$	3,84	0,299	—0,524	0,872	—0,059
	70	$2{,}54_5$	2,23	$1{,}14_2$	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	3,69	$3{,}4_9$	3,74	0,393	—0,406	0,875	—0,058
	80	$1{,}99_0$	$1{,}75_3$	$1{,}13_5$	$1{,}52_5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_4$	3,36	3,61	0,503	—0,298	0,881	—0,055
	90	$1{,}60_0$	1,42	$1{,}12_8$	$1{,}51_5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_8$	3,22	3,46	0,625	—0,204	0,887	—0,052

Temperaturen, aber bei jeweils ein und derselben Konzentration, gebildet wurden.

Wesentlicher für die folgenden Betrachtungen sind die in den Tabellen VIII und IX veranschaulichten mittleren Abweichungen der V_0'- bzw. K-Werte bei den verschiedenen Temperaturen über alle Konzentrationen. Hierbei muß man immer bedenken, daß die für die einzelnen Temperaturen angegebenen $V_0'(M)$- bzw. $K(M)$-Werte Mittelwerte sind, die aus den in den Spalten 8 und 9 der Tabellen II bis V aufgeführten Einzelwerten für die verschiedenen Konzentrationen, aber bei jeweils ein und derselben Temperatur errechnet wurden. Man erkennt, daß die Mittelwerte $V_0'(M)$ bzw. $K(M)$ mit der Temperatur einen Gang zeigen und daß das ebenfalls bei den mittleren Abweichungen der Einzelwerte der Fall ist. Es hat weiterhin den Anschein, als ob die mittleren Abweichungen der K-Werte bei den einzelnen Harzen (Tabelle VIII) etwas geringer sind als die mittleren Abweichungen der V_0'-Werte (Tabelle IX). Jedenfalls aber sind die mittleren Abweichungen so groß, daß sie wiederum außerhalb der Fehlergrenze der Methode liegen.

Nun wurde in der Einleitung bereits ausgeführt, daß Bredée eine Formel angegeben hat,

Tabelle IV. Zusammenstellung der Viskositätsdaten für das Blockpolymerisat III. (Messungen in Kresol.)

c in %	T in C°	η in cP	η_0 in cP	$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$	c_v	$\frac{\eta_r - 1}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0$	$\frac{(\sqrt[6]{\eta_r} - 1) \cdot 6}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0'$	$\frac{\log \eta_r}{c_v} = K$	$\frac{1}{\eta}$	$\log \frac{1}{\eta}$	$\frac{1}{\eta_r}$	$\log \frac{1}{\eta_r}$
30	40	$85{,}5$	$5{,}8_0$	$14{,}7_5$	$2{,}36 \cdot 10^{-1}$	$23{,}3$	$5{,}76$	$4{,}9_6$	$0{,}0117$	$-1{,}932$	$0{,}0677$	$-1{,}169$
	50	$44{,}4_0$	$4{,}02_0$	$11{,}0_5$	$2{,}34 \cdot 10^{-1}$	$17{,}2$	$5{,}05$	$4{,}4_4$	$0{,}0225$	$-1{,}648$	$0{,}0905$	$-1{,}043$
	60	$25{,}5_0$	$2{,}92_0$	$8{,}7_3$	$2{,}32 \cdot 10^{-1}$	$13{,}3$	$4{,}51$	$4{,}0_6$	$0{,}0392$	$-1{,}407$	$0{,}1145$	$-0{,}941$
	70	$16{,}1_0$	$2{,}23_0$	$7{,}2_3$	$2{,}30 \cdot 10^{-1}$	$10{,}8_5$	$4{,}0_5$	$3{,}7_4$	$0{,}0621$	$-1{,}207$	$0{,}138$	$-0{,}860$
	80	$11{,}0_0$	$1{,}75_3$	$6{,}2_7$	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	$9{,}2_2$	$3{,}7_5$	$3{,}48$	$0{,}0909$	$-1{,}041$	$0{,}1595$	$-0{,}797$
	90	$7{,}8_4$	$1{,}42$	$5{,}52_5$	$2{,}27 \cdot 10^{-1}$	$7{,}9_8$	$3{,}4_9$	$3{,}27$	$0{,}1275$	$-0{,}894$	$0{,}181$	$-0{,}742$
22,5	40	$38{,}8_5$	$5{,}8_0$	$6{,}6_9$	$1{,}77 \cdot 10^{-1}$	$12{,}8_5$	$5{,}0_8$	$4{,}6_6$	$0{,}0258$	$-1{,}588$	$0{,}1495$	$-0{,}825$
	50	$21{,}6_0$	$4{,}02_0$	$5{,}3_8$	$1{,}76 \cdot 10^{-1}$	$9{,}9_6$	$4{,}4_2$	$4{,}1_5$	$0{,}0463$	$-1{,}334$	$0{,}186$	$-0{,}730$
	60	$13{,}4_2$	$2{,}92_0$	$4{,}60_0$	$1{,}745 \cdot 10^{-1}$	$8{,}2_5$	$3{,}9_9$	$3{,}8_0$	$0{,}0744$	$-1{,}128$	$0{,}2175$	$-0{,}663$
	70	$9{,}0_6$	$2{,}23_0$	$4{,}06_5$	$1{,}73 \cdot 10^{-1}$	$7{,}0_9$	$3{,}6_6$	$3{,}5_2$	$0{,}1105$	$-0{,}957$	$0{,}246$	$-0{,}609$
	80	$6{,}47_5$	$1{,}75_3$	$3{,}6_9$	$1{,}72 \cdot 10^{-1}$	$6{,}2_5$	$3{,}4_0$	$3{,}2_9$	$0{,}1545$	$-0{,}811$	$0{,}271$	$-0{,}567$
	90	$4{,}7_9$	$1{,}42$	$3{,}38$	$1{,}705 \cdot 10^{-1}$	$5{,}5_8$	$3{,}1_7$	$3{,}1_0$	$0{,}2085$	$-0{,}681$	$0{,}296$	$-0{,}529$
15	40	$20{,}0_5$	$5{,}8_0$	$3{,}4_5$	$1{,}18 \cdot 10^{-1}$	$8{,}3_0$	$4{,}6_6$	$4{,}5_6$	$0{,}0498$	$-1{,}303$	$0{,}290$	$-0{,}538$
	50	$12{,}0_3$	$4{,}02_0$	$2{,}99_5$	$1{,}17 \cdot 10^{-1}$	$6{,}8_2$	$4{,}1_2$	$4{,}0_7$	$0{,}0830$	$-1{,}081$	$0{,}332$	$-0{,}479$
	60	$7{,}9_1$	$2{,}92_0$	$2{,}71_0$	$1{,}16 \cdot 10^{-1}$	$5{,}8_9$	$3{,}7_5$	$3{,}7_3$	$0{,}1265$	$-0{,}898$	$0{,}369$	$-0{,}433$
	70	$5{,}59_5$	$2{,}23_0$	$2{,}51_0$	$1{,}15 \cdot 10^{-1}$	$5{,}2_4$	$3{,}4_7$	$3{,}4_8$	$0{,}1785$	$-0{,}748$	$0{,}398$	$-0{,}400$
	80	$4{,}06_5$	$1{,}75_3$	$2{,}34_0$	$1{,}145 \cdot 10^{-1}$	$4{,}6_8$	$3{,}2_0$	$3{,}2_2$	$0{,}246$	$-0{,}609$	$0{,}4275$	$-0{,}369$
	90	$3{,}12_5$	$1{,}42$	$2{,}2_0$	$1{,}135 \cdot 10^{-1}$	$4{,}2_3$	$2{,}9_7$	$3{,}0_1$	$0{,}320$	$-0{,}495$	$0{,}454$	$-0{,}343$
9	40	$12{,}0_5$	$5{,}8_0$	$2{,}08_0$	$7{,}08 \cdot 10^{-2}$	$6{,}1_0$	$4{,}4_1$	$4{,}4_9$	$0{,}0831$	$-1{,}080$	$0{,}481$	$-0{,}318$
	50	$7{,}7_0$	$4{,}02_0$	$1{,}91_5$	$7{,}02 \cdot 10^{-2}$	$5{,}2_1$	$3{,}9_1$	$4{,}0_2$	$0{,}130$	$-0{,}886$	$0{,}522$	$-0{,}282$
	60	$5{,}32_5$	$2{,}92_0$	$1{,}82_5$	$6{,}98 \cdot 10^{-2}$	$4{,}7_2$	$3{,}6_1$	$3{,}7_4$	$0{,}188$	$-0{,}726$	$0{,}5475$	$-0{,}262$
	70	$3{,}86_0$	$2{,}23_0$	$1{,}73_2$	$6{,}92 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2_3$	$3{,}3_2$	$3{,}4_5$	$0{,}259$	$-0{,}587$	$0{,}577$	$-0{,}239$
	80	$2{,}92_0$	$1{,}75_3$	$1{,}68_2$	$6{,}87 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9_7$	$3{,}1_7$	$3{,}2_9$	$0{,}342$	$-0{,}466$	$0{,}594$	$-0{,}226$
	90	$2{,}26_5$	$1{,}42$	$1{,}59_5$	$6{,}82 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4_9$	$2{,}8_2$	$2{,}9_8$	$0{,}442$	$-0{,}355$	$0{,}627$	$-0{,}203$
3	40	$7{,}17_0$	$5{,}8_0$	$1{,}23_7$	$2{,}36 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_2$	$3{,}6_6$	$3{,}4_9$	$0{,}1395$	$-0{,}855$	$0{,}808$	$-0{,}093$
	50	$4{,}87_0$	$4{,}02_0$	$1{,}21_0$	$2{,}34 \cdot 10^{-2}$	$3{,}5_8$	$3{,}3_2$	$3{,}5_4$	$0{,}2055$	$-0{,}687$	$0{,}826$	$-0{,}083$
	60	$3{,}46_0$	$2{,}92_0$	$1{,}18_5$	$2{,}32 \cdot 10^{-2}$	$3{,}1_9$	$2{,}9_7$	$3{,}1_8$	$0{,}289$	$-0{,}539$	$0{,}844$	$-0{,}074$
	70	$2{,}61_0$	$2{,}23_0$	$1{,}17_0$	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_4$	$2{,}9_6$	$2{,}9_5$	$0{,}453$	$-0{,}344$	$0{,}855$	$-0{,}068$
	80	$2{,}03_0$	$1{,}75_3$	$1{,}17_0$	$2{,}29 \cdot 10^{-2}$	$2{,}9_7$	$2{,}7_8$	$2{,}9_8$	$0{,}492$	$-0{,}308$	$0{,}855$	$-0{,}068$
	90	$1{,}64_0$	$1{,}42$	$1{,}15_5$	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7_3$	$2{,}5_7$	$2{,}7_6$	$0{,}609$	$-0{,}215$	$0{,}865$	$-0{,}063$

mit deren Hilfe er die sich aus der 6-Potenzformel (7a) ergebenden, noch inkonstanten Voluminositäten V_0' völlig konstant machen kann [Formel (7b) der Übersicht 2]. Dabei tritt eine weitere Konstante auf, die von Bredée als viskosimetrischer Gestrecktheitsfaktor a bezeichnet wird. Auf die hier vorliegenden Verhältnisse übertragen, besteht also unsere Aufgabe darin, Gestrecktheitsfaktoren zu finden, bei denen der bereits in den Tabellen II bis V zum Ausdruck kommende Gang der V_0'-Werte völlig zum Verschwinden gebracht wird. Mit anderen Worten: Es müssen Werte für a gefunden werden, bei denen die in der Tabelle IX verzeichneten mittleren Abweichungen der V_0'-Werte kleiner werden und überdies ein Minimum aufweisen.

Durch partielles Differenzieren erhielten wir aus der Bredée'schen Zusatzgleichung [Gleichung (7b) der Übersicht 2] einen Ausdruck, aus dem a errechnet werden kann[16]):

$$a - 1 = - \frac{1 + V_0' \cdot c_v}{(V_0')^2 \cdot \frac{dc_v}{dV_0'} + V_0' \cdot c_v} \cdot \qquad (8)$$

Aus den auf diese Weise berechneten Gestrecktheitsfaktoren a ermittelten wir alsdann mit Hilfe von (7b) die Voluminositäten V_0 abermals. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der Tabelle X verzeichnet. Man findet dort zunächst die für jede Temperatur ermittelten Gestrecktheitsfaktoren a und sieht, daß diese mit der Temperatur keinen Gang zeigen; jedenfalls ist ein solcher bei unseren Messungen nicht erkennbar. Für die Blockpolymerisate I, II und III sowie für den Novolack erhält man der Reihe

[16]) Die Ableitung der Gleichung (8) verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. W. Rauch, Celle.

Tabelle V. Zusammenstellung der Viskositätsdaten für den Novolack. (Messungen in Amylalkohol.)

c in %	T in C°	η in cP	η_0 in cP	$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_r$	c_v	$\frac{\eta_r - 1}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0$	$\frac{(\sqrt[6]{\eta_r} - 1) \cdot 6}{2{,}5 \cdot c_v} = V_0'$	$\frac{\log \eta_r}{c_v} = K$	$\frac{1}{\eta}$	$\log \frac{1}{\eta}$	$\frac{1}{\eta_r}$	$\log \frac{1}{\eta_r}$
10	20	$14{,}6_2$	$4{,}7_0$	$3{,}1_1$	$8{,}33 \cdot 10^{-2}$	$10{,}1_5$	$6{,}0_1$	$5{,}9_3$	0,0683	—1,1656	0,3215	—0,4928
	30	$10{,}1_1$	$3{,}46_5$	$2{,}9_2$	$8{,}27 \cdot 10^{-2}$	$9{,}2_7$	$5{,}6_9$	$5{,}6_2$	0,0989	—1,0048	0,342	—0,4660
	40	$7{,}17_5$	$2{,}55_0$	$2{,}81_5$	$8{,}19 \cdot 10^{-2}$	$8{,}8_3$	$5{,}5_2$	$5{,}4_9$	0,1395	—0,8554	0,354	—0,4510
	50	$5{,}02_0$	$1{,}96_5$	2,55	$8{,}11 \cdot 10^{-2}$	$7{,}6_4$	$5{,}0_1$	$5{,}0_2$	0,199	—0,7012	0,392	—0,4067
	60	$3{,}89_5$	$1{,}50_5$	$2{,}59_0$	$8{,}04 \cdot 10^{-2}$	$7{,}9_1$	$5{,}1_5$	$5{,}1_4$	0,2565	—0,5909	0,3860	—0,4134
	70	$2{,}98_0$	$1{,}19_3$	$2{,}49_5$	$7{,}95 \cdot 10^{-2}$	$7{,}5_3$	$5{,}0_0$	$4{,}9_9$	0,336	—0,4737	0,400	—0,3979
4	20	$6{,}7_1$	$4{,}7_0$	$1{,}42_9$	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$5{,}1_6$	$4{,}4_1$	$4{,}6_6$	0,1490	—0,8268	0,700	—0,1549
	30	$4{,}8_2$	$3{,}46_5$	$1{,}39_0$	$3{,}31 \cdot 10^{-2}$	$4{,}7_1$	$4{,}0_7$	$4{,}3_2$	0,2075	—0,6830	0,719	—0,1433
	40	$3{,}53_5$	$2{,}55_0$	$1{,}38_6$	$3{,}28 \cdot 10^{-2}$	$4{,}7_0$	$4{,}1_1$	$4{,}3_3$	0,283	—0,5482	0,723	—0,1409
	50	$2{,}67_0$	$1{,}96_5$	$1{,}36_0$	$3{,}24 \cdot 10^{-2}$	$4{,}4_4$	$3{,}9_3$	$4{,}1_4$	0,3745	—0,4266	0,735	—0,1337
	60	$2{,}06_5$	$1{,}50_5$	$1{,}37_2$	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	$4{,}6_2$	$4{,}0_4$	$4{,}2_6$	0,484	—0,3152	0,729	—0,1373
	70	$1{,}59_6$	$1{,}19_3$	$1{,}33_7$	$3{,}18 \cdot 10^{-2}$	$4{,}2_4$	$3{,}7_8$	$3{,}9_6$	0,626	—0,2034	0,748	—0,1261
2	20	$5{,}5_3$	$4{,}7_0$	$1{,}17_5$	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_9$	$3{,}8_9$	$4{,}2_0$	0,181	—0,7423	0,850	—0,0706
	30	$4{,}0_6$	$3{,}46_5$	$1{,}17_0$	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_2$	$3{,}8_6$	$4{,}1_3$	0,2465	—0,6082	0,853	—0,0691
	40	$2{,}97_3$	$2{,}55_0$	$1{,}16_5$	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	$4{,}0_2$	$3{,}8_1$	$4{,}0_4$	0,3361	—0,4735	0,858	—0,0665
	50	$2{,}26_5$	$1{,}96_5$	$1{,}15_1$	$1{,}62 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3_7$	$3{,}5_6$	$3{,}7_8$	0,442	—0,3546	0,867	—0,0620
	60	$1{,}75_9$	$1{,}50_5$	$1{,}16_8$	$1{,}61 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_7$	$3{,}8_8$	$4{,}1_8$	0,568	—0,2457	0,856	—0,0675
	70	$1{,}39_0$	$1{,}19_3$	$1{,}16_5$	$1{,}59 \cdot 10^{-2}$	$4{,}1_5$	$3{,}9_3$	$4{,}1_7$	0,719	—0,1433	0,858	—0,0665
1	20	$5{,}0_0$	$4{,}7_0$	$1{,}06_5$	$8{,}33 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1_2$	$3{,}1_8$	$3{,}2_9$	0,20	—0,6990	0,937	—0,0283
	30	$3{,}6_4$	$3{,}46_5$	$1{,}05_0$	$8{,}27 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4_2$	$2{,}3_3$	$2{,}5_6$	0,2745	—0,5615	0,952	—0,0214
	40	$2{,}75_0$	$2{,}55_0$	$1{,}08_0$	$8{,}19 \cdot 10^{-3}$	$3{,}9_9$	$3{,}8_2$	$4{,}0_8$	0,3635	—0,4395	0,925	—0,0339
	50	$2{,}06_5$	$1{,}96_5$	$1{,}05_2$	$8{,}11 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5_6$	$2{,}3_7$	$2{,}7_1$	0,484	—0,3152	0,950	—0,0223
	60	$1{,}60_8$	$1{,}50_5$	$1{,}06_8$	$8{,}04 \cdot 10^{-3}$	$3{,}3_9$	$3{,}2_9$	$3{,}5_6$	0,622	—0,2062	0,937	—0,0283
	70	$1{,}26_9$	$1{,}19_3$	$1{,}06_2$	$7{,}95 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1_2$	$3{,}0_2$	$3{,}2_8$	0,788	—0,1035	0,940	—0,0269

Tabelle VI. Zusammenstellung der Mittelwerte für die Voluminositäten V_0' mit ihren mittleren Abweichungen über alle Temperaturen für die einzelnen Konzentrationen.

c in Proz.	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.	c in Proz.	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.
	Blockpolymerisat I				Blockpolymerisat II		
20	3,72	0,57	15,3	30	4,26	0,86	20,2
15	3,41	0,47	13,8	22,5	4,24	0,74	17,4
10	3,38	0,39	11,5	15	3,62	0,60	16,6
8	3,45	0,37	10,7	8	3,66	0,51	13,9
6	3,06	0,32	10,5	4	3,42	0,46	13,5
4	2,81	0,41	14,6	2	3,55	0,27	7,6
2	2,42	0,85	35,1	—	—	—	—
	Blockpolymerisat III				Novolack		
30	4,44	0,85	19,3	10	5,39	0,41	7,6
22,5	3,95	0,70	17,7	4	4,06	0,21	5,2
15	3,69	0,62	16,8	2	3,82	0,13	3,4
9	3,54	0,57	16,1	1	3,00	0,57	19,0
3	3,01	0,40	13,3	—	—	—	—

nach folgende Mittelwerte für a: 0,44, 0,69, 0,39 und 0,2. Diese Werte weichen außerordentlich voneinander ab, wofür wir vorerst keine Erklärung geben können. Als sehr wesentlich zeigt sich nun, daß die für die verschiedenen Konzentrationen angegebenen Voluminositäten keinen Gang mehr zeigen, womit also eine Konstanz dieser Größen erreicht worden ist. Vergleicht

Tabelle VII. Zusammenstellung der Mittelwerte für die Konstante K der Arrhenius'schen Gleichung mit ihren mittleren Abweichungen über alle Temperaturen für die einzelnen Konzentrationen.

c in Proz.	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.	c in Proz.	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.
	Blockpolymerisat I				Blockpolymerisat II		
20	3,62	0,49	13,5	30	3,84	0,61	15,9
15	3,42	0,43	12,6	22,5	4,00	0,60	15,0
10	3,47	0,38	11,0	15,0	3,62	0,55	15,1
8	3,51	0,42	12,0	8	3,70	0,50	13,2
6	3,22	0,33	10,2	4	3,63	0,48	13,2
4	3,00	0,45	15,0	2	3,82	0,28	7,3
2	2,61	0,92	35,2	—	—	—	—
	Blockpolymerisat III				Novolack		
30	3,99	0,63	15,8	10	5,35	0,38	7,09
22,5	3,75	0,58	15,4	4	4,28	0,23	5,40
15	3,68	0,72	19,6	2	4,08	0,15	3,70
9	3,66	0,54	14,8	1	3,25	0,56	17,2
3	3,15	0,31	9,84	—	—	—	—

Tabelle VIII. Zusammenstellung der Mittelwerte für V_0' mit ihren mittleren Abweichungen über alle Konzentrationen für die einzelnen Temperaturen.

T in C°	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.	T in C°	$V_0'(M)$	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.
	Blockpolymerisat I				Blockpolymerisat II		
20	—	—	—	20	—	—	—
30	—	—	—	30	—	—	—
40	3,88	0,58	15,0	40	4,70	0,66	14,0
50	2,98	0,98	32,9	50	4,18	0,53	12,7
60	2,99	1,04	34,8	60	3,82	0,39	10,2
70	3,17	0,36	11,4	70	3,57	0,29	8,1
80	3,13	0,20	6,4	80	3,34	0,23	6,5
90	2,93	0,12	4,1	90	3,15	0,20	6,3
	Blockpolymerisat III				Novolack		
20	—	—	—	20	4,37	1,20	27,4
30	—	—	—	30	3,99	1,38	34,6
40	4,71	0,96	20,4	40	4,31	0,80	18,6
50	4,16	0,64	15,4	50	3,72	0,79	21,2
60	3,77	0,57	15,0	60	4,09	0,73	17,9
70	3,45	0,48	13,6	70	3,93	0,80	20,4
80	3,26	0,36	11,0	80	—	—	—
90	3,00	0,35	11,7	90	—	—	—

man die mittleren Abweichungen der Einzelwerte mit den in der Tabelle VIII aufgeführten mittleren Streuungen, so erkennt man, daß diese weit geringer geworden sind, was besonders deutlich bei den Blockpolymerisaten II und III in Erscheinung tritt, während sowohl bei dem Blockpolymerisat I als auch bei dem Novolack in manchen Fällen noch erhebliche Streuungen zu verzeichnen sind. Das ist aber darauf zurückzuführen, daß bei diesen Harzen einzelne Voluminositäten — und das sind diejenigen für sehr kleine Konzentrationen — deutlich herausfallen, was auf Meßfehler zurückgeführt werden muß. Wir sehen also, daß die Messungen an den Blockpolymerisaten II und III die genaueren sind.

Es zeigt sich, daß für die Anilinharze größere Gestrecktheitsfaktoren gefunden werden als für den Novolack. Zwischen gelben und roten Anilinharzen besteht kein Unterschied in den gefundenen Werten für a. Aus der Größenordnung der Gestrecktheitsfaktoren ergibt sich abermals, daß die untersuchten Harze korpuskulare Moleküle enthalten. Die Voluminositäten zeigen nach wie vor einen geringen Gang mit der Temperatur, was wir auf Solvatationseffekte zurückführen möchten.

Tabelle IX. Zusammenstellung der Mittelwerte für die Konstante K der Arrhenius'schen Gleichung mit ihren mittleren Abweichungen über alle Konzentrationen für die einzelnen Temperaturen.

T in C°	K (M)	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.	T in C°	K (M)	mittlere Abweichung	mittlere Abweichung Proz.
Blockpolymerisat I				Blockpolymerisat II			
20	—	—	—	20	—	—	—
30	—	—	—	30	—	—	—
40	3,96	0,43	10,9	40	4,57	0,24	5,25
50	3,03	0,92	30,4	50	4,12	0,20	4,85
60	3,06	0,63	20,6	60	3,65	0,24	6,57
70	3,25	0,27	8,3	70	3,59	0,15	4,18
80	3,25	0,23	7,1	80	3,39	0,16	4,72
90	3,04	0,08	2,6	90	3,20	0,19	5,93
Blockpolymerisat III				Novolack			
20	—	—	—	20	4,52	1,1	24,4
30	—	—	—	30	4,16	1,25	30
40	4,43	0,56	12,6	40	4,49	0,68	15,1
50	4,05	0,33	8,15	50	3,91	0,96	24,6
60	3,70	0,32	8,65	60	4,29	0,65	15,1
70	3,43	0,29	8,45	70	4,10	0,70	17,1
80	3,25	0,18	5,53	80	—	—	—
90	3,02	0,19	6,3	90	—	—	—

Abschließend wollen wir einige Ausführungen über die Darstellung der Viskositätsverhältnisse in Lösungen durch Bredée machen. Es wird kein Werturteil damit verbunden, wenn wir feststellen, daß manche für konzentriertere Lösungen abgeleiteten Viskositätsformeln nur schwerlich einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der gelösten Verbindungen und der Viskosität ihrer Lösungen erkennen lassen. In verdünnten Lösungen gilt nun die Einstein-Gleichung — wenn einmal von anderen Faktoren abgesehen wird — tatsächlich, wenn die Teilchen oder Moleküle von idealer Kugelgestalt sind. Es ist daher sicherlich richtig — jedenfalls aber gestattet —, wenn man alle experimentellen Unstimmigkeiten dieses Gesetzes in verdünnten Lösungen als vornehmlich durch eine von der Kugelgestalt abweichende Form der Teilchen oder Moleküle hervorgerufen ansieht. Bringt man diese Abweichungen zahlenmäßig zum Ausdruck — wie Bredée das durch Einführung seiner Voluminosität tut —, so gewinnt man eine Vorstellung von dem Ausmaß der Abweichung der Teilchen oder Moleküle von der idealen Kugelgestalt. Man hat auf diese Weise also gewissermaßen ein „Bezugssystem" geschaffen. Es sei nun dahingestellt, ob die 6-Potenzformel von Bredée und de Booys in konzentrierteren Lösungen die bestmögliche Annäherung an die wirklichen Verhältnisse vorstellt. Uns scheint es für die hier vorliegenden physikalisch-chemischen Zusammenhänge von Bedeutung zu sein, daß Bredée — ähnlich wie in verdünnten Lösungen — jeweils die Abweichungen von seinem 6-Potenzgesetz berechnet und diese ebenfalls als durch die Gestalt der Teilchen oder Moleküle hervorgerufen ansieht (Gestrecktheitsfaktor a). Auch hier wird demnach ein „Bezugssystem" geschaffen, auf welches alle untersuchten Fälle zurückgeführt werden und in das sie eingeordnet werden können. Wir möchten meinen, daß viel für die Bredéeschen Überlegungen spricht, wenn bei Hochmolekularen eine funktionelle Abhängigkeit zwischen Voluminosität und Gestrecktheitsfaktor gefunden wird.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit den Viskositätsverhältnissen in konzentrierteren Lösungen von Anilin-Formaldehydharzen in Kresol. Einleitend wird eine Übersicht der Zusammenhänge zwischen Viskosität und Gestalt von Teilchen und Molekülen in verdünnten und konzentrierteren Lösungen gegeben. Die den Verff. wesentlich erscheinenden Viskositätsformeln werden eingehend besprochen. Anschließend wird die Ausführung der eigenen Messungen kurz beschrieben. Molgewichtsbestimmungen des Anhydroformaldehydanilins nach der Siedepunktsmethode in Amylalkohol ergeben etwas zu hohe Molgewichte, wofür eine Deutung gegeben wird. Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen werden in Tabellen und Figuren eingehend mitgeteilt. Die Auswertung der einzelnen Viskositätsdaten

Tabelle X. Zusammenstellung der Voluminositäten und Gestrecktheitsfaktoren über alle Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen.

c in Proz.	$T = 40^0$ $a = 0{,}26$ V_0	$T = 50^0$ $a = 0{,}14$ V_0	$T = 60^0$ $a = 0{,}34$ V_0	$T = 70^0$ $a = 0{,}60$ V_0	$T = 80^0$ $a = 0{,}58$ V_0	$T = 90^0$ $a = 0{,}73$ V_0	
20	3,12	2,65	2,76	2,96	2,78	2,82	Block-polymerisat I
15	3,12	2,67	2,73	2,86	2,69	2,72	
10	3,34	2,79	2,83	3,04	2,79	2,81	
8	3,51	2,94	3,08	3,24	2,97	2,88	
6	3,29	2,61	2,70	2,92	2,79	2,67	
4	3,15	2,16	2,29	2,98	2,75	2,84	
2	2,88	1,12	1,68	2,15	3,38	2,75	
Mittelwert	3,21	2,13	2,58	2,88	2,88	2,79	
	± 0,24	± 0,7	± 0,46	± 0,34	± 0,24	± 0,074	
	± 7,5 Proz.	± 32,8 Proz.	± 17,7 Proz.	± 11,8 Proz.	± 8,3 Proz.	± 2,7 Proz.	

c in Proz.	$T = 40^0$ $a = 0{,}59$ V_0	$T = 50^0$ $a = 0{,}60$ V_0	$T = 60^0$ $a = 0{,}67$ V_0	$T = 70^0$ $a = 0{,}77$ V_0	$T = 80^0$ $a = 0{,}74$ V_0	$T = 90^0$ $a = 0{,}74$ V_0	
30	3,96	3,58	3,44	3,37	3,02	2,84	Block-polymerisat II
22,5	4,08	3,74	3,57	3,49	3,19	3,02	
15	3,86	3,46	3,25	3,11	2,91	2,74	
8	4,02	3,67	3,44	3,31	3,11	2,90	
4	3,99	3,55	3,30	3,21	3,01	2,88	
2	3,86	3,61	3,50	3,46	3,32	3,19	
Mittelwert	3,96	3,60	3,42	3,34	3,09	2,93	
	± 0,088	± 0,092	± 0,12	± 0,15	± 0,15	± 0,15	
	± 2,2 Proz.	± 2,5 Proz.	± 3,5 Proz.	± 4,5 Proz.	± 4,85 Proz.	± 5,1 Proz.	

c in Proz.	$T = 40^0$ $a = 0{,}43$ V_0	$T = 50^0$ $a = 0{,}29$ V_0	$T = 60^0$ $a = 0{,}38$ V_0	$T = 70^0$ $a = 0{,}46$ V_0	$T = 80^0$ $a = 0{,}41$ V_0	$T = 90^0$ $a = 0{,}40$ V_0	
30	3,54	2,90	2,89	2,83	2,61	2,46	Block-polymerisat III
22,5	3,53	2,94	2,87	2,82	2,60	2,44	
15	3,64	3,12	3,00	2,90	2,67	2,49	
9	4,32	3,29	3,14	2,96	2,83	2,54	
3	3,50	3,13	2,86	2,84	2,67	2,50	
Mittelwert	3,70	3,08	2,95	2,87	2,68	2,49	
	± 0,35	± 0,16	± 0,12	± 0,06	± 0,09	± 0,04	
	± 9,5 Proz.	± 5,2 Proz.	± 4,1 Proz.	± 2,1 Proz.	± 3,36 Proz.	± 1,6 Proz.	

c in Proz.	$T = 20^0$ $a = 0{,}17$ V_0	$T = 30^0$ $a = 0{,}16$ V_0	$T = 40^0$ $a = 0{,}33$ V_0	$T = 50^0$ $a = 0{,}17$ V_0	$T = 60^0$ $a = 0{,}22$ V_0	$T = 70^0$ $a = 0{,}12$ V_0	
10	4,29	4,12	4,15	3,77	3,93	3,73	Novolack
4	3,94	3,77	3,73	3,75	3,68	3,40	
2	3,70	3,68	3,63	3,49	3,70	3,70	
1	3,12	2,29	3,75	2,32	3,23	2,98	
Mittelwert	3,76	3,46	3,81	3,29	3,64	3,45	
	± 0,49	± 0,81	± 0,23	± 0,66	± 0,29	± 0,35	
	± 13 Proz.	± 22,4 Proz.	± 6 Proz.	± 20 Proz.	± 8 Proz.	± 10,2 Proz.	

wird wiederum in Anlehnung an die von Bredée und de Booys für konzentriertere Lösungen entwickelten Gedankengänge vorgenommen. Es ergab sich, daß die Viskosität konzentrierterer Lösungen weder durch die Gleichung von Arrhenius noch durch die einfache 6-Potenzformel von Bredée und de Booys beschrieben werden kann. Es wurden daher die Gestrecktheitsfaktoren nach der Zusatzgleichung von Bredée und de Booys für die Anilinharze berechnet. Deren Größenordnung stützt die Folgerung, daß die Moleküle dieser Harze von korpuskularem Bau sind. Es werden einige Ausführungen über die Bredée'schen Interpretierungen der Viskositätsverhältnisse in Lösungen gemacht.

* * *

Verff. danken dem Direktor der Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, Celle, Herrn Prof. Dr. Albert Koch, für das stete Interesse, mit welchem er die Untersuchungen verfolgte, und dafür, daß er die Mittel seines Instituts bei der Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte. — Es unterstützte uns auch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die L. Steinke ein Stipendium gewährte, für welches diese ergebenst dankt.

Über hydrokolloide Zellulose und Zellulosehydrosole.

Von R. Haller (Riehen, Basel, Schweiz).

(Eingegangen am 11. Februar 1941)

Guignet hat schon vor längerer Zeit[1]) über hydrokolloide Zellulose berichtet, welche er durch Behandlung von Baumwollzellulose mit Schwefelsäure von 50° Bé = 62,5 Proz. unter Kühlung erhalten hat. Die Faser quillt im Reagens stark und nimmt gallertige Beschaffenheit an. Beim Auswaschen mit Wasser erhält man ein Produkt, das sich, nach Entfernung der Elektrolyte, in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit von ausgesprochen kolloidem Charakter dispergieren läßt. Diese Flüssigkeit erscheint bei durchfallendem Licht orangerot, verändert sich beim Kochen nicht; Elektrolytzusätze fällen die Zellulose als flockigen Niederschlag. Fehling'sche Lösung soll nicht reduziert werden, so daß offenbar ein Abbau der Zellulose nicht stattgefunden hat. Eingetrocknet soll diese Flüssigkeit einen Film hinterlassen, welcher durch weitere Behandlung mit Schwefelsäure von 55—60° Bé. in Wasser unlöslich werden soll.

Ich habe nun seinerzeit durch Einwirkung von Natriumhypochloritlösung von 25° Bé auf trockene Stärke, unter außerordentlich heftiger und unter starker Wärmeentwicklung verlaufender Reaktion, ein gummiähnliches Produkt erhalten[2]).

Bei der großen Verwandtschaft von Stärke und Zellulose habe ich nun versucht, die letztgenannte Reaktion auch auf native Zellulose anzuwenden und habe zu diesem Zweck gebleichte Linters nach und nach mit Natriumhypochloritlösung 25° Bé versetzt, bis die Masse gut durchnetzt war. Erwärmt man nun nur kurze Zeit auf dem Wasserbad, so tritt unter kräftiger Wärmeentwicklung und starkem Schäumen eine kräftige Reaktion ein. Die Fasern zerfallen zu einem weißen Pulver, wobei festgestellt wurde, daß ein Gewichtsverlust von 45 Proz. erfolgt, vermutlich durch Abbau einer bestimmten Menge des Ausgangsmaterials. Man nutscht nun von der Lösung ab; dieselbe hat eine gelbliche Farbe, und mit Alkohol wird aus derselben ein kristallinischer Niederschlag gefällt, der sich zum allergrößten Teil aus Kochsalz zusammensetzt. Geringe Mengen organischer Substanz scheint demselben beigemengt zu sein, da beim Glühen die Masse zum Teil verkohlt, ohne allerdings an Volumen stark abzunehmen. Beim Auswaschen des Rückstandes auf der Nutsche macht man die Beobachtung, daß nach Entfernung der letzten Reste Elektrolyte die Flüssigkeit milchig durchs Filter geht. Man entfernt noch die in der Flüssigkeit enthaltenen, geringen Mengen Elektrolyte durch Dialyse und erhält dann eine opake Lösung von gelblicher Durchsicht, die stabil ist und mehrere Wochen unzersetzlich haltbar ist. Durch Eintrocknen dieser Flüssigkeit auf Objektträgern erhält man feine Aggregate, welche sich mit Chlorzink-Jod violett, mit Jod braun, mit Jod, dann Schwefelsäure blau färben. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, substantive Farbstoffe stark adsorbiert, was durch Fällen mit wenig Kochsalz deutlich in Erscheinung tritt. Aus der Lösung fällen Elektrolyte schon in geringen Mengen die Zellulose als flockigen Niederschlag aus. Wir haben es also offenbar noch mit Zellulose in wässeriger kolloider Lösung,

[1]) Guignet, C. R. Acad. Sci. **108**, 1258 (1889); Schwalbe, Chemie der Zellulose (Berlin 1911), 61.
[2]) Haller, Kolloid-Z. **41**, 84 (1926).

also mit Hydrosolen von Zellulose (hydrokolloide Zellulose) zu tun.

An diesem Zellulosesol konnte nun eine Beobachtung gemacht werden, welche für die Theorie der substantiven Baumwollfärbungen von Bedeutung sein dürfte. Das Diaminblau 3 R ist ein Farbstoff, welcher in Lösung aus zwei Anteilen von prominent verschiedenen Dispersitätsgraden besteht, der hochdisperse hat eine rote Farbe, der niederdisperse ist blau gefärbt[3]). Beide lassen sich durch chromatographische Adsorption voneinander trennen; der hochdisperse färbt Wolle rot, der niederdisperse Baumwolle blau. Das verschiedene Verhalten dieses Farbstoffes einerseits gegen vegetabilische und andererseits animalische Fasern wurde schon früher auf Oberflächenwirkung zurückgeführt. Ein einwandfreier Beweis für diese Vermutung konnte bisher nicht erbracht werden. Das Verhalten dieser hydrokolloiden Zellulose gegen das Diaminblau 3 R dürfte wohl die Zweifel an der gekennzeichneten Vermutung zerstreuen. Versetzt man nämlich diese Lösung mit geringen Mengen einer Lösung von Diaminblau 3 R, gibt etwas Kochsalz zu und kocht, so fällt ein feiner, roter, flockiger Niederschlag aus, die gefärbte, ausgeflockte Zellulose; mitgefärbte Baumwollfaser färbt sich blau. Hier kann anscheinend nur die große Diskrepanz im Ausmaße der spezifischen Oberflächen die Ursache der Erscheinung sein.

Eine eigenartige Feststellung ist auch die der Doppelbrechung der eingetrockneten hydrokolloiden Zellulose. Läßt man auf einem Deckglas einen Tropfen derselben eintrocknen, so wird man, besonders an den Randpartien, wo die Substanz dichter ist, bei gekreuzten Nikols intensives Leuchten derselben beobachten. Die Doppelbrechung ist also offenbar auch im hydrokolloiden Zustande vorhanden.

Weitere Charakteristika dieser Lösung sind die Fällbarkeit mit Säure; Schwefelsäure beispielsweise fällt die Zellulose als dicke Gallerte aus.

Kolloide Metalloxyde, beispielsweise kolloide Tonerde, kolloides Eisenhydroxyd, fällen die Zellulose aus.

Tannin gibt aber auch beim Kochen keine Fällung. Basische Farbstoffe, auch das kolloide Nachtblau, lassen die Lösung intakt. Formaldehyd fällt nach einiger Zeit einen gallertigen Niederschlag; auch Alkohol fällt die Zellulose als flockigen Niederschlag.

[3]) Vgl. Melliands Textilber. **1941**, 81; Kolloid-Z. **37**, 251 (1925); **43**, 47 (1927).

Auf einem Objektträger eingetrocknete Lösung zeigt bei mikroskopischer Untersuchung, besonders an den Randpartien der eingetrockneten Tropfen, rasche Lösung beim Zufließenlassen von Äthylendiaminkupfer.

Versetzt man die Lösung mit Ammoniak und erwärmt, so bleibt dieselbe unverändert, Natronlauge fällt dagegen daraus einen flockigen Niederschlag.

Jod-Jodkali, ebenso wie wässerige Jodlösung verändern weder Farbe noch Zustand der Lösung.

Fehling'sche Lösung verändert, wie schon oben bemerkt, nicht; es fällt beim Kochen ein farbloser Niederschlag aus, der auch bei mikroskopischer Untersuchung keinerlei Beimengungen von Kupferoxydul enthält.

Die Xanthogenatreaktion ist bei dieser Lösung positiv. Gibt man zu derselben einige Tropfen Natronlauge, schüttelt gut durch und versetzt nun mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff, schüttelt wiederum, so färbt sich die Flüssigkeit rasch gelb, dann intensiv gelborange. Das Zellulosexanthogenat bleibt naturgemäß in Lösung, Essigsäure fällt aus dieser Lösung die Zellulose wiederum als weißliche Flocken aus.

Im Dunkelfeld erkennt man einen kräftigen leuchtenden Lichtkegel, ohne allerdings Submikronen differenzieren zu können; gibt man bei Dunkelfeldbeleuchtung einen Kristall Kochsalz in den beobachteten Tropfen des Zellulosesols, so erkennt man rasch um den Kristall herum die Bildung einer deutlich erkennbaren Flockungswelle. Die Teilchen dürften, diesem Befund entsprechend, von hoher Dispersität sein.

Es sei übrigens darauf aufmerksam gemacht, daß lose Viskosekunstseide, unter dem Namen „Zellwolle" bekannt, die Reaktion mit Natriumhypochlorit ebenso gibt wie native Zellulose. Beim Auswaschen geht auch hier, in einem bestimmten Zeitpunkt, die Zellulose hydrokolloid durchs Filter.

Wenn man den bei der Reaktion unverändert zurückbleibenden Anteil unter dem Mikroskop prüft, so wird man die Bruchstücke der Faser morphologisch nahezu unverändert wiederfinden.

Die Untersuchung dieses Rückstandes auf Oxyzellulose ergibt mit allen bekannten Reaktionen ein negatives Resultat.

Ich habe mir zum Vergleichen die Guignet-Zellulose nach den Angaben von Schwalbe (loc. cit.) hergestellt und konnte aber bei der mikroskopischen Untersuchung der ausgewaschenen, in Schwefelsäure von 50° Bé behandelten Faser, nach dem Kochen in Fehling'scher Lösung, unter dem Mikroskop eine Menge von rubin-

roten Cu_2O-Kristallen feststellen. Guignet scheint diese Art von Untersuchung nicht vorgenommen zu haben und sich mit dem makroskopischen Befund begnügt zu haben, der allerdings eine Reduktion nicht feststellen läßt. Wir sehen, daß die Guignet'sche Behandlung also keineswegs ohne Abbau der Zellulose vor sich geht.

Es ist auffallend, daß der Rückstand nach der Behandlung mit dem konzentrierten Natriumhypochlorit in keiner Weise die charakteristischen Reaktionen auf Oxyzellulose zeigt. Die Reaktion ist sicherlich so energisch, daß sie über das Oxyzellulosestadium hinausgeht und als Endpunkte Wasser und Kohlensäure ergibt, wobei der ca. 45 Proz. unangegriffene Rückstand offenbar unverändert gelassen wird, da auch er durchaus die Zellulosereaktionen ergibt. Was besonders auffallend ist, dürfte der Umstand sein, daß die zurückbleibenden Fasern, trotz des erheblichen Substanzverlustes, keinerlei Korrosionen zeigen. Der Angriff hat also nicht etwa so stattgefunden, wie bei der Lösung beispielsweise von Messing in Salzsäure, wo das Gefüge der zurückbleibenden Masse eine poröse Beschaffenheit zeigt.

Die gekennzeichnete Reaktion ist wohl die Endstufe der Einwirkung von Hypochlorit auf Zellulose, wobei die Reaktionsprodukte wohl ausschließlich aus Kohlensäure und Wasser bestehen. Eine Zwischenstufe muß in der Bildung von sogenannter Oxyzellulose erblickt werden, bei welcher die Reaktion, bewirkt durch das Oxydationsmittel in viel größerer Verdünnung, zu heute noch nicht näher definierten Gemischen von Abbauprodukten der nativen Zellulose führt.

Die oben geschilderte Reaktion, welche auch zu hydrokolloider Zellulose führt, hat noch so viel Problematisches an sich, daß ich mir die Untersuchung des Verlaufs derselben vorbehalten möchte.

Zusammenfassung.

Durch Einwirkung von konzentrierten Natriumhypochloritlösungen auf native Zellulose und regenerierte Zellulose wird unter sehr kräftiger, exothermer Reaktion eine Substanz erhalten, welche beim Auswaschen kolloid in Lösung geht. Die milchige Lösung mit gelblicher Durchsicht zeigt keinen reduktiven Charakter; eingetrocknet gibt der Rückstand alle charakteristischen Zellulosereaktionen, so daß diese Lösung als Zellulosehydrosol anzusehen ist.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Dielektrische Untersuchungen an Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln.

Von M. Takei und H. Erbring (Leipzig).

(Eingegangen am 29. Januar 1941)

1. Im Anschluß an vorangehende dielektrische Untersuchungen hochmolekularer Stoffe, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurden[1]), wird in der vorliegenden Abhandlung über Messungen berichtet, die an Azetylzellulose in verschiedenen zum Teil bisher nicht untersuchten Lösungsmitteln vorgenommen wurden. Die Versuche dienten u. a. dem Ziel, ergänzende Aussagen über die dielektrischen Größen dieser Lösungen sowie über den Lösungszustand der Azetylzellulose zu machen.

Zu den Untersuchungen wurde Diazetylzellulose mit einem Essigsäuregehalt von 53,2 Proz. benutzt. Es war dies das gleiche Präparat, das auch von Moll bei seinen Messungen benutzt worden war, so daß die hier erhaltenen Ergebnisse mit den von dem genannten Forscher erhaltenen direkt verglichen werden können. Als Lösungsmittel wurden verwandt: Anilin, Azeton, Dichloressigsäure, Essigsäureanhydrid, Methylglykolazetat, Milchsäureäthylester und Dioxan.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten erfolgte mit einem Dielkometer der Firma Haardt & Co. (Wellenlänge = 301 m). Die Bestimmungen der Dichte wurden in einem Pyknometer, die der Brechungsexponenten im Pulfrich-Refraktometer vorgenommen.

Die Tabelle I enthält die wichtigsten hier interessierenden Konstanten der verwandten Lösungsmittel. Wie die Tabelle zeigt, stehen die erhaltenen und neu bestimmten Werte in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Daten. In der letzten Spalte der Tabelle ist die Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$ (μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonstante), die von Wo. Ostwald und H. Ortloff[2]) als charakteristisch für die

[1]) W. L. H. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939); daselbst weiteres Schrifttum.

Tabelle I.

	Mol.-Gew.	Dichte		Brechungsexponent		Dielektrizitätskonstante		$\frac{\mu^2}{\varepsilon}$
		Lit.	gem.	Lit.	gem.	Lit.	gem.	
Dichloressigsäure . . .	128,9	1,56	1,5636	1,466	1,4640	8,2	8,50	0,23
Anilin	93,1	1,021	1,0229	1,5869	1,5839	6,73	6,68	0,35
Milchsäureäthylester .	118,1	1,030	1,0346	1,412	1,4118	13,1	13,05	0,44
Methylglykolazetat . .	118,1	1,001	1,0085	1,4031	1,4017	8,8	8,66	0,51
Azeton	58,1	0,790	0,7931	1,3616	1,3603	21,45	21,04	0,36
Essigsäureanhydrid . .	102,1	1,081	1,0764	1,3871	1,3868	20,7	19,92	0,39

μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonstante

Aktivität der Lösungsmittel angesehen werden, eingetragen.

2. Vor Betrachtung der eigentlichen dielektrischen Messungen seien zunächst die Ergebnisse der optischen sowie der Dichtemessungen zusammengefaßt. Hierbei ist hervorzuheben, daß die nach beiden Untersuchungsmethoden erhaltenen Ergebnisse lineare Änderungen mit der Konzentration an Azetylzellulose zeigen, und zwar bis zu den höchsten untersuchten Konzentrationen. In den Tabellen II und III sind diese Ergebnisse zahlenmäßig, in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. Nimmt man an, daß die Linearität bis zu der höchstmöglichen Konzentration annähernd erfüllt ist, so würden die auf 100 Proz. Azetylzellulose bezogenen Werte sich im Mittel ergeben zu: $d_{Az}{}^{20} = 1{,}30_1$ und $n_{Az} = 1{,}48_5$.

Man sieht aus den in Tabelle II und III angeführten Werten für den Tangens[3]) der Kurven die Genauigkeit, mit der die Linearität zutrifft. Nur die ersten Werte in den Konzentrationsreihen fallen gelegentlich etwas heraus.

3. Bekanntlich läßt sich die spezifische Polarisation einer gelösten Substanz in einem nichtpolaren Lösungsmittel durch die Beziehung

$$P_S = \frac{P \cdot 100 - P_L C_L}{C_S}$$

ermitteln. Hierin bedeuten P_S = spezifische Polarisation z. B. von Azetylzellulose, P = Gesamtpolarisation der Lösung, C_S = Konzentration des Zelluloseesters in Gewichtsprozent, P_L = spezifische Polarisation des Lösungsmittels und C_L = Konzentration des Lösungsmittels in Gewichtsprozent. Da nun in polaren Lösungsmitteln eine Bindung der Dipole des Lösungsmittels von der gelösten Substanz zu beachten ist, stellt dieser Wert nicht die wahre spezifische Polarisation dar. Die vom gelösten Stoff gebundenen Lösungsmittelmoleküle verlieren vielmehr ihre Orientierungspolarisation ganz oder teilweise, was eine Erniedrigung der Gesamtpolarisation der Lösung zur Folge hat. Im folgenden wurden daher in üblicher Weise nach Clausius-Mosotti die scheinbaren spezifischen bzw. die scheinbaren Molekularpolarisationen der Azetylzellulose, bezogen auf die C_6-Einheit, berechnet. Die Konzentrationsabhängigkeit dieses Wertes gestattet bekanntlich nähere Aussagen über Zustand und Verhalten der Azetylzellulose in Lösung zu machen. Aus der Polarisationsdifferenz, bezogen auf den höchst gemessenen Wert in dem unpolaren Lösungsmittel Dioxan, läßt sich die Solvatation der Azetylzellulose, d. h. die Anzahl Lösungsmittelmoleküle, die von einem Grundmolekül gebunden werden, berechnen.

Zur Ermittlung der Polarisation benötigen wir bekanntlich außer der Dichte der Lösung ihre Dielektrizitätskonstante. Diese wurde wie erwähnt in einem Dielkometer der Fa. Haardt gemessen. Die durch das Leitvermögen der Lösungen bedingten Kapazitätsverschiebungen wurden dadurch berücksichtigt, daß in diesen Fällen durch systematische „Verunreinigungen" der betreffenden Lösungsmittel durch KCl bzw. $AgNO_3$ die Beziehung Kapazitätsverschiebung — Leitvermögen zuvor ermittelt wurde und nach Messung des Leitvermögens der einzelnen Azetylzelluloselösungen die hier gefundenen Kapazitätswerte gemäß dieser Eichkurve eine entsprechende Korrektur erfuhren[4]).

[2]) Wo. Ostwald und H. Ortloff Kolloid-Z. **59** 25 (1932).

[3]) Im Falle von Dichloressigsäure ist der Ausdruck für die Dichte $\frac{d_0 - d_c}{c^0/_0} \cdot 10^{-4}$, im Falle des Anilins ist der Ausdruck für den Brechungskoeffizienten $\frac{n_0 - n_c}{c^0/_0} \cdot 10^{-4}$.

[4]) Siehe z. B. W. Haller und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 137 (1932); S. Lee und I. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 194 (1938).

Tabelle II.

Konzentration (Gew.-Proz.)	Dichte 20° C	$\frac{d_0 - d_c}{c_{\%}} \cdot 10^{-4}$
	Dichloressigsäure	
0	1 5635	
1,893	1 5599	19 0
4,179	1,5568	16,3
6,658	1,5520	17,3
8,395	1,5487	17,7
		17,6
	Milchsäureäthylester	$\frac{d_c - d_0}{c_{\%}} \cdot 10^{-4}$
0	1,0346	
0,974	1,0375	(29,8)
4,772	1,0478	27,7
7,678	1,0555	27,2
11,462	1,0646	26,9
		27,3
	Methylglykolazetat	
0	1,0085	
2,889	1,0173	30,5
4,723	1,0238	32,5
6,491	1,0276	29,4
8,193	1,0335	30,5
9,835	1,0371	29,1
11,419	1,0421	29,4
		30,3
	Anilin	
0	1,0229	
0,968	1,0260	(30,0)
2,849	1,0309	(22,8)
4,660	1,0362	28,6
6,415	1,0407	27,8
7,967	1,0449	27,6
9,710	1,0483	26,2
11,274	1,0523	26,1
		27,1
	Essigsäureanhydrid	
0	1,0764	
2,711	1,0827	23,3
4,439	1,0867	23,2
6,053	1,0909	21,3
7,716	1,0945	23,5
9,272	1,0980	23,3
10,776	1,1029	24,5
		23,2
	Azeton	
0	0,7963	
1,244	0,8002	(31,4)
3,633	0,8100	37,0
5,909	0,8194	39,1
8,080	0,8282	39,4
10,161	0,8366	39,8
12,141	0,8444	39,6
14,038	0,8523	39,8
		39,1

Tabelle III.

Konzentration (Gew.-Proz.)	Brechungsexponent 20° C	$\frac{n_c - n_0}{c_{\%}} \cdot 10^{-4}$
	Dichloressigsäure	
0	1,4640	
1,893	1,4652	6,3
4,179	1,4668	6,7
6,658	1,4680	6,0
8,396	1,4687	5,6
		6,1
	Milchsäureäthylester	
0	1,4118	
0,974	1,4123	(5,1)
4,772	1,4148	6,3
7,678	1,4167	6,4
11,462	1,4190	6,3
		6,3
	Methylglykolazetat	
0	1,4017	
2,889	1,4037	6,9
4,723	1,4049	6,8
6,491	1,4063	7,1
8,193	1,4075	7,1
9,835	1,4087	7,1
11,419	1,4111	8,2
		7,2
	Essigsäureanhydrid	
0	1,3868	
2,711	1,3895	(10,0)
4,439	1,3909	9,2
6,053	1,3922	8,9
7,716	1,3937	8,9
9,272	1,3951	9,0
10,776	1,3964	8,9
		9,0
	Azeton	
0	1,3603	
1,244	1,3611	(6,4)
3,633	1,3640	10,2
5,909	1,3655	8,8
8,080	1,3687	10,4
10,161	1,3711	10,6
12,142	1,3727	10,2
14,038	1,3763	11,4
		10,3
	Anilin	$\frac{n_0 - n_c}{c_{\%}} \cdot 10^{-4}$
0	1,5839	
0,968	1,5827	(12,4)
2,849	1,5821	(6,3)
4,660	1,5806	7,1
6,415	1,5794	7,0
7,967	1,5785	6,8
9,710	1,5772	6,9
		6,9

In Tabelle IV sind die gemessenen Werte eingetragen. Spalte 1 enthält die Konzentration an Azetylzellulose in Gewichtsprozent. Spalte 2 zeigt die gemessenen und in obiger Weise korrigierten Dielektrizitätskonstanten der Lösung. Spalte 3 zeigt die scheinbaren spezifischen Polarisationen der Lösungen. Spalte 4 enthält den Dipolanteil der Molekularpolarisation, d. h. die

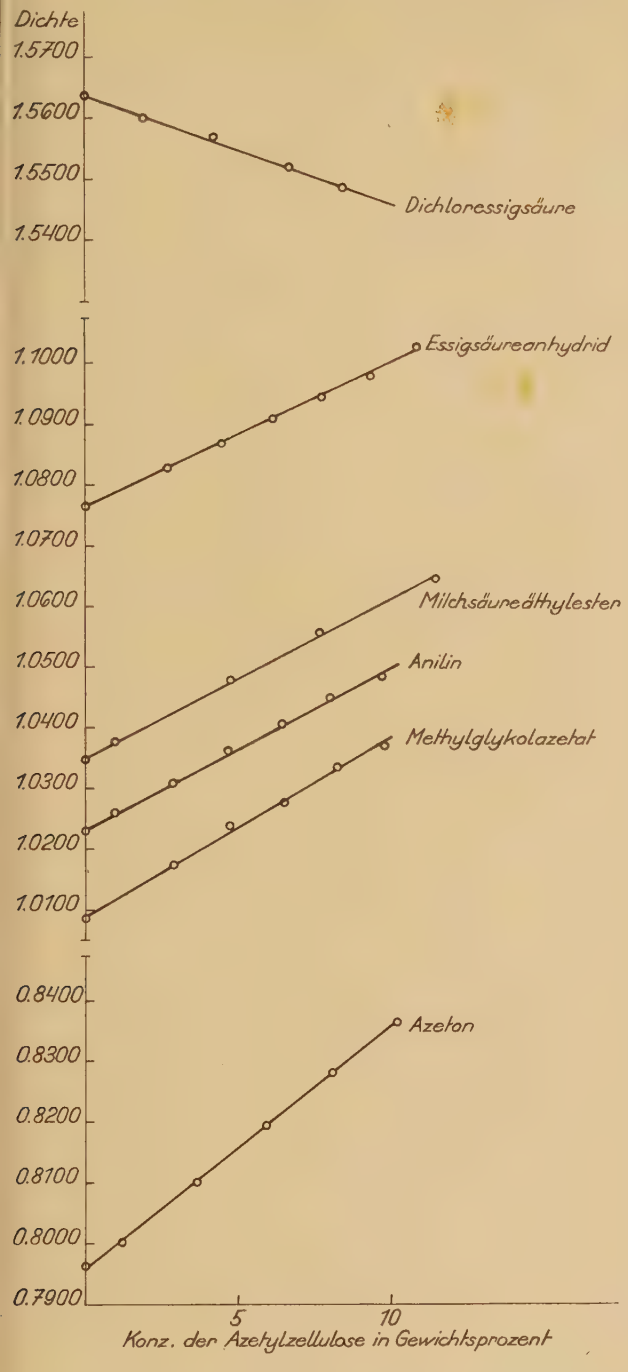


Fig. 1

Orientierungspolarisation der Azetylzellulose pro Grundmolekül (M.G. = 246). In der letzten Spalte sind schließlich die aus diesen experimentell ermittelten Werten bei unendlicher Verdünnung berechneten Dipolmomente der Azetylzellulose in bezug auf das Grundmolekül eingetragen.

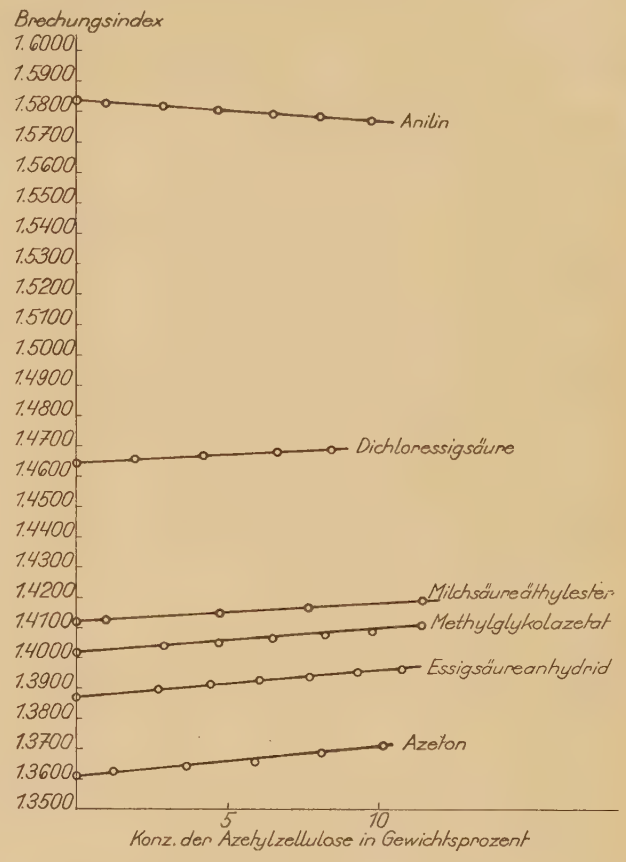


Fig. 2

Wie ersichtlich, beträgt der μ_G-Wert im Mittel 2,11 und stimmt damit mit dem von Sakurada[5]) angegebenen Wert ($\mu_G \sim 2$) gut überein. Legt man die Annahme zugrunde, daß die Polarität der Moleküle Hochpolymerer mit der Wurzel aus dem Molekulargewicht ansteigt, wie dies W. B. Bridgman[6]) an ω-Oxykarbonsäuren und ihren Polykondensationsprodukten kürzlich experimentell gezeigt hat, so würde für höhere Polymerisationsgrade der obige Wert von μ_G mit der Wurzel aus diesen zu multiplizieren sein.

Während die spezifische Polarisation in sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln sich in erster Annäherung als konzentrationsunabhängig erweist (oder aber nur eine geringe Abnahme mit zunehmender Konzentration an Azetylzellulose zeigt), weisen die Verhältnisse in Dichloressigsäure einen deutlich verschiedenen Verlauf auf.

[5]) S. Lee und J. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 194 (1938); Kolloid-Z. **72**, 320 (1935).

[6]) W. B. Bridgman, J. Amer. chem. Soc. **60**, 530 (1938).

Tabelle IV.

	Konzentration (Gew.-Proz.)	DEK	P_S	Dipolanteil P_{oG}	μ_G
Dichloressigsäure . . .	0	8,50	0,75	133	2,44
	1,893	8,52	0,80	140	
	4,175	9,43	0,86	160	
	6,658	9,98	0,85	157	
	9,396	10,34	0,84	155	
Anilin	0	6,68	0,62	101	2,12
	0,968	6,72	0,58	91	
	2,849	6,78	0,60	96	
	4,660	6,79	0,55	84	
	6,415	6,88	0,58	91	
	7,967	6,93	0,58	91	
	9,710	6,89	0,58	91	
Essigsäureanhydrid . .	0	19,92	0,52	76	1,80
	2,711	19,43	0,52	76	
	4,439	18,87	0,48	69	
	6,053	18,62	0,50	71	
	7,716	18,14	0,49	69	
	9,272	17,85	0,49	69	
Methylglykolazetat . .	0	8,66	0,61	98	2,09
	2,889	8,77	0,59	93	
	4,723	8,73	0,55	84	
	6,491	8,72	0,53	79	
	8,193	8,80	0,54	81	
	9,835	8,79	0,55	84	
Milchsäureäthylester. .	0	13,05	0,58	91	2,02
	0,974	13,09	0,57	89	
	4,772	13,10	0,58	91	
	7,678	12,99	0,57	89	
	11,462	12,98	0,58	91	
Azeton	0	21,04	0,66	110	2,20
	1,315	20,89	0,65	108	
	4,397	20,95	0,64	106	
	7,179	20,78	0,59	90	
	9,857	20,48	0,55	84	

Hier steigt der Polarisationswert zunächst an und wird dann nahezu konstant bzw. durchläuft ein schwaches Maximum (siehe Fig. 3). Auch der Gang der Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration erfordert hier eine besondere Beachtung. Mit steigender Azetylzellulosekonzentration wird hier eine offensichtliche Zunahme der Werte gefunden. Diese Erscheinung wurde bei mehrfacher Nachprüfung bestätigt. Sie soll mit einem besonders gereinigten Lösungsmittel nochmals nachgeprüft werden. Sollte sie sich bestätigen, so wäre sie möglicherweise auf Bildung besonderer DK-erhöhender Komplexe oder Dipolaggregate bzw. auf ein Ausrichten dieser Teilchen zurückzuführen. Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei anderen Kolloiden, wie z. B. bei isoelektrischer Gelatine, ein Ansteigen der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration beobachtet wurde[7]).

4. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen bzw. Molekularpolarisation lassen sich, wie hervorgehoben, bestimmtere Aussagen machen über den Zustand der Azetylzellulose in Lösung. Zur besseren Übersicht sind deshalb diese Konzentrationsabhängigkeiten graphisch in Fig. 3 dargestellt. Um die verschiedenen Kurven in nur einem Diagramm bequem einzuordnen, ist die Ordinate entsprechend auseinandergezogen. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation in Essigsäureanhydrid sowie Milchsäureäthylester praktisch gleich null ist. Man kann hieraus folgern, daß die Azetylzellulose in diesen Lösungsmitteln innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs praktisch keinerlei Dipolassoziation zeigt. Auch wird die wahre Solvatation der Azetylzellulose in diesem Konzentra-

[7]) A. L. Ferguson, J. G. Malone und L. O. Case, J. chem. Physics 2, 94 (1934).

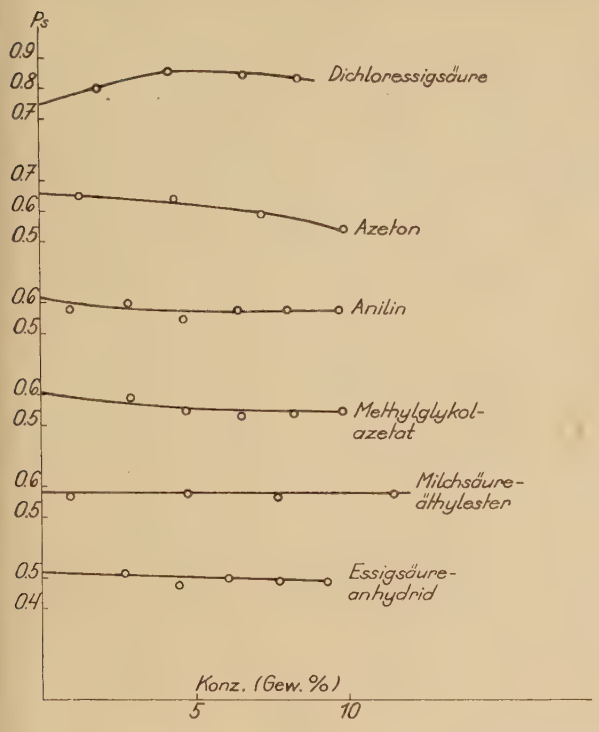


Fig. 3

tionsbereich ebenfalls keine nennenswerten Veränderungen zeigen, da sonst eine Änderung der Polarisation beobachtet werden sollte. In Methylglykolazetat, Anilin und Azeton (eventuell Essigsäureanhydrid) weist die Polarisationskurve hingegen eine geringe Neigung auf. In diesen Lösungsmitteln wird daher mit Erhöhung der Azetylzellulosekonzentration eine schwache zunehmende Assoziation stattfinden. Dichloressigsäure endlich zeigt ein schwaches Maximum in bezug auf den Konzentrationseinfluß der Polarisation. J. Sakurada[8]) traf bei Untersuchung einer schwach nitrierten Nitrozellulose in Azeton—Hexan auf einen Assoziationsvorgang, der gleichfalls, und zwar mit einer ständig fortschreitenden beträchtlichen Zunahme der Molekularpolarisation verknüpft war. Da das von uns untersuchte Konzentrationsgebiet sich über einen viel größeren Bereich erstreckt, möchten wir annehmen, daß die Sakurada'sche Kurve dem ersten Teil unserer Dichloressigsäurekurve entspricht, der Gesamtverlauf also ähnlich dem unsrigen sein dürfte. Wie für Nitrozellulose in Azeton—Hexan verläuft auch für Azetylzellulose in Dichloressigsäure die Wechselwirkung zwischen den Teilchen wie zwischen diesen und den Lösungsmitteldipolen derart, daß in summa bis zu einem bestimmten Konzentrationsgebiet eine Erhöhung der Molekularpolarisation einhergeht. Es sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß Dichloressigsäure zu den „schwach aktiven" Lösungsmitteln im Sinne von Ostwald und Ortloff[9]) zu rechnen ist, da seine Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$ den von den hier untersuchten Lösungsmitteln kleinsten Wert besitzt. Auch Azeton—Hexan-Gemische besitzen bekanntlich mit zunehmendem Hexangehalt eine abnehmende Lösungsaktivität gegenüber Nitrozellulose.

5. Streng genommen sollte die spezifische Polarisation unabhängig sein vom Lösungsmittel. Dies ist jedoch, wie man aus den Kurven der Fig. 3 sieht und von anderen Beispielen her kennt, nicht der Fall. Die Lösungsmittelabhängigkeit der spezifischen Polarisation ist vielmehr die Folge einer verschieden starken Fixierung von Lösungsmitteldipolen durch die Azetylzelluloseteilchen. Sie beruht somit auf dem Polarisationsverlust eines Teils des Lösungsmittels. Nimmt man nun an, daß nur eine ganz bestimmte Flüssigkeitsmenge im dielektrischen Sinne starr gebunden ist, die übrige Flüssigkeit hingegen nicht, so ergibt sich, wie Haller und Ortloff[10]) gezeigt haben, aus der Ermittlung des Polarisationsverlustes die Möglichkeit, den fest gebundenen Lösungsmittelanteil, also die Solvatation, zu berechnen. Dies wurde für die verschiedenen Lösungsmittel durchgeführt.

In der Tabelle V sind die hierfür erforderlichen Daten aufgeführt. In der Spalte 1 sind die Molekulargewichte der Lösungsmittel angegeben. Spalte 2 enthält die Orientierungspolarisation P_0 des Lösungsmittels, die sich als Differenz ihrer Molekularpolarisation und -refraktion ergibt. P_S bedeutet die spezifische Polarisation der Azetylzellulose, die bei der Extrapolation auf unendliche Verdünnung resultiert. Spalte 4 enthält die Molekularpolarisation der Azetylzellulose, bezogen auf die C_6-Einheit. Die nächste Spalte ΔP ist die Differenz zwischen dem gemessenen Polarisationswert der Azetylzellulose und dem Wert in dem unpolaren Lösungsmittel Dioxan, das wir als Bezugssystem wählen. Dividiert man diesen Verlustwert (ΔP) durch die molare Orientierungspolarisation des Lösungsmittels, so erhält man die Zahl der Lösungsmittelmoleküle, die von einem Grundmole-

[8]) S. Lee und J. Sakurada, Kolloid-Z. **82**, 194 (1938).

[9]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, loc. cit.

[10]) W. Haller und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 137 (1932).

kül der Azetylzellulose dielektrisch gebunden werden. $\frac{\Delta P}{P_0}$ wird als Solvatationszahl bezeichnet. In der letzten Spalte der Tabelle ist schließlich angegeben die Anzahl Gramm des Lösungsmittels, die von 1 g Azetylzellulose gebunden sind. Diese Zahlen drücken, wie ausgeführt, die dielektrisch bestimmten Solvatationen der Azetylzellulose in den einzelnen Lösungsmitteln aus. Die hier mitgeteilten Werte liegen etwas höher als die von Haller und Ortloff (im Maximum 0,438 g/1 g Azetylzellulose) oder J. Sakurada und S. Lee (0,14 g Chloroform/1 g Azetylzellulose) angegebenen, sind jedoch gleichfalls noch als sehr niedrig zu bezeichnen. Hierbei ist zu beachten, daß die angegebene dielektrische Methode bekanntlich nur den Flüssigkeitsanteil zu erfassen gestattet, der in unmittelbarer Nähe der Azetylzellulose von dieser, und zwar fest gebunden ist. Die von und zwischen den Teilchen der Azetylzellulose immobilisierte Flüssigkeit kommt hierbei nicht zur Geltung. Interessant ist, daß sich in Dichloressigsäure das stöchiometrische Verhältnis 1 Molekül Dichloressigsäure pro 1 Grundmolekül der Azetylzellulose ergibt. Möglicherweise ist dieses einfache ganzzahlige Verhältnis auf die Anwesenheit bzw. Reaktivität der noch verfügbaren freien OH-Gruppe der Diazetylzellulose zurückzuführen, entsprechend dem sonstigen Herausfallen der Dichloressigsäure.

Tabelle V.

	M. G.	P_0	P_S	P_{oG}	ΔP	$\Delta P/P_0$	S_{gr}
Dichloressigsäure	128,9	36	0,75	184	37	1,00	0,52
Anilin	93,1	29	0,62	152	69	2,37	0,90
Essigsäureanhydrid	102,1	58	0,52	128	93	1,60	0,67
Methylglykolazetat	118,1	56	0,61	150	71	1,27	0,61
Milchsäureäthylester.	118,1	63	0,58	143	76	1,20	0,58
Azeton	58,1	48	0,66	152	59	1,23	0,29
Dioxan			0,90	221	0		

Eine weitere Mitteilung wird das viskosimetrische Verhalten der untersuchten Lösungen, insbesondere die Konzentrationsabhängigkeit, behandeln.

Zusammenfassung.

Es wird die spezifische Polarisation von Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Die Dichte wie der Brechungsindex ändern sich bis zu den höchsten gemessenen Konzentrationen in allen untersuchten Lösungsmitteln linear. Die Dichte der Azetylzellulose ergibt sich bei Extrapolation auf 100 Proz. zu $1{,}30_1$ der Brechungskoeffizient zu $1{,}48_5$.

In Essigsäureanhydrid und Milchsäureäthylester wird praktisch eine Unabhängigkeit des Polarisationswertes von der Konzentration an Azetylzellulose gefunden. In Methylglykolazetat, Anilin und Azeton weist die Polarisationskurve eine schwache Neigung auf. In Dichloressigsäure wird ein schwach ausgeprägtes Maximum in bezug auf den Konzentrationseinfluß der Azetylzellulose festgestellt.

Der μ_G-Wert der Azetylzellulose ergibt sich im Mittel zu 2,11.

Durch Ermittelung des Polarisationsverlustes in den verschiedenen Lösungsmitteln wird die wahre Solvatation der Azetylzellulose berechnet. Sie bewegt sich bei den untersuchten Lösungsmitteln zwischen 0,29 und 0,90 g Lösungsmittel auf 1 g Azetylzellulose.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Wo. Ostwald für die Anregung zu vorliegender Arbeit sowie für sein Interesse bei der Durchführung der Versuche.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest (Rumänien).

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, VI.

Die Viskosität von Na- und K-Stearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole.*)

Von E. Angelescu und T. Manolescu (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen am 14. Dezember 1940)

In früheren Mitteilungen hat sich der eine von uns allein[1]) oder unter Mitarbeit von D. M. Popescu[2]), V. Ciortan[3]) oder S. Szász[4]) mit der Veränderung einiger physikochemischer Eigenschaften von Seifenlösungen in Gegenwart der drei Kresolisomeren beschäftigt. In bezug auf die Veränderung der Viskosität ist gezeigt worden, daß unter gewissen Versuchsbedingungen die Kurvenform vollkommen charakteristisch ist, indem sie ein gut definiertes Maximum darstellt. Das Maximum ist um so stärker ausgeprägt, je größer die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Seife ist, je konzentrierter die Lösung ist, je tiefer die Temperatur ist und, als Funktion der Kresolisomerie, in der Reihenfolge:

$$\text{ortho} < \text{meta} < \text{para}.$$

Auf Grund dieser Ergebnisse, ebenso derjenigen aus Versuchen über den Einfluß gewisser zugesetzter Substanzen (z. B. freie Fettsäure oder niedere Seifen) sind wir zu dem Schluß gekommen, daß das Maximum um so stärker ausgeprägt ist, je günstiger die Versuchsbedingungen für eine starke Lyosorption sind.

Zur Erklärung dieses Maximums haben wir Wo. Ostwald's Hypothese angenommen, nach der die Viskosität einer kolloiden Lösung als Funktion des Dispersitätsgrades ein Maximum bildet, das wahrscheinlich von einem Optimum der Solvatation herrührt. In der 5. Mitteilung dieser Reihe[4]) haben wir festgestellt, daß das Maximum sehr wohl gedeutet werden kann, wenn man zwei verschiedene Arten der Solvatation in Rechnung zieht: eine äußere Solvatation, bei welcher sich die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit um die Ionen lagern, indem sie sich in deren elektrischem Feld orientieren, und eine innere Solvatation, die man als eine Art Quellung bezeichnen kann, bei welcher die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit in das Innere der Teilchen eindringen. Die Untersuchungen von E. Angelescu und A. Woinarosky[5]) über die elektrische Leitfähigkeit kresolierter Seifenlösungen haben diese Ansicht vollkommen bestätigt.

Bei der äußeren Solvatation spielt wahrscheinlich das elektrische Moment der Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit die Hauptrolle, während bei der inneren Solvatation (Quellung) vor allem die Löslichkeit der solvatisierenden Substanz in den kolloiden Seifenteilchen in den Vordergrund tritt. Die solvatisierende Substanz wird sich auf die kolloiden Teilchen und das Dispersionsmittel verteilen nach einem Koeffizienten, der von der relativen Löslichkeit der Substanz in den beiden Phasen, nämlich der dispersen Phase und der kontinuierlichen flüssigen Phase, abhängt. Da bei der quantitativen Bestimmung des Viskositätsmaximums die innere Solvatation ausschlaggebend ist, so kann man vorhersehen, daß das Maximum um so stärker ausgeprägt sein wird, je größer der Anteil der solvatisierenden Substanz ist, der sich an die kolloiden Seifenteilchen heftet.

Von diesen Beobachtungen ausgehend, haben wir in der vorliegenden Mitteilung den Einfluß einiger Phenole auf die Viskosität von Natrium- und Kaliumstearatlösungen untersucht. Die Phenole sind derart ausgesucht worden, daß ihre relative Löslichkeit in Wasser und in den kolloiden Seifenteilchen verschieden ist.

Um einen Hinweis auf die Richtung zu haben, in der sich wahrscheinlich die Löslichkeit der Phenole in den kolloiden Seifenteilchen als Funktion ihrer Konstitution verändert, haben wir als Modell die Veränderung ihrer Mischbarkeit mit Kohlenwasserstoffen genommen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich die Löslichkeit polarer Flüssigkeiten in Kohlenwasserstoffen in dem gleichen Sinne ändert wie ihre Affinität zu den Kohlenwasserstoffresten der Seifenmoleküle und folglich einen Hinweis für diese gibt.

*) Übersetzt von K. Popp (Dresden).

[1]) E. Angelescu, Trabajos del IX Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada **2** (1934); Atti del X Congresso Internazionale di Chimica, Roma **2**, 77 (1938).

[2]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930).

[3]) E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939).

[4]) E. Angelescu und S. Szász, Kolloid-Z. **90**, 302 (1940).

[5]) E. Angelescu und A. Woinarosky, Kolloid-Z. **92**, 94, 99, 355 (1940).

Eine Durchsicht der Literatur über die gegenseitige Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen und polaren Flüssigkeiten von diesem Gesichtspunkt aus führte zu einigen Tatsachen ganz allgemeinen Charakters, die uns bei der Wahl der Phenole als Richtlinie gedient haben:

1. Die Einführung eines Methylrestes in das Molekül des polaren Bestandteils veranlaßt eine Erhöhung der Löslichkeit dieses Bestandteils in dem Kohlenwasserstoff; z. B. ist die Löslichkeit von ortho-Nitrotoluol in einem Paraffin (Isopentan) größer als diejenige von Nitrobenzol[6]); dieselbe Erhöhung beobachtet man, wenn man die Aniline[7]) mit den Toluidinen[8]) vergleicht. Andererseits vermindert die Einführung einer Methylgruppe in das Molekül eines Phenols dessen Löslichkeit in Wasser; die Kresole z. B. sind in Wasser weniger löslich als das gewöhnliche Phenol.

Diese Tatsachen lassen voraussehen, daß der Koeffizient der Verteilung eines Phenols zwischen den kolloiden Seifenteilchen und Wasser größer sein wird, wenn das Phenolmolekül ein Methylradikal enthält.

2. Die Einführung einer zweiten Funktion (OH, NH_2, NO_2 usw.) in das Phenolmolekül vermindert die Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen ganz bedeutend; z. B. ist das gewöhnliche Phenol sehr viel löslicher in Hexan[9]) als das Resorzin[10]). Andererseits aber erhöht die Einführung einer zweiten polaren Funktion in das Phenolmolekül seine Löslichkeit in Wasser merklich; das Resorzin ist in Wasser löslicher als das gewöhnliche Phenol.

Daraus folgt, daß der Koeffizient der Verteilung eines Phenols zwischen Seifenteilchen und Wasser kleiner sein wird, wenn das Phenolmolekül eine zweite polare Funktion (OH, NH_2, NO_2) enthält.

3. Auch die relative Stellung der Funktionen beeinflußt die Löslichkeit, und nach der Regel von Carnelley[11]) sind die Isomeren mit höherem Schmelzpunkt weniger löslich. Da diese Regel allgemeine Gültigkeit hat, sowohl für Lösungsmittel mit schwacher Dielektrizitätskonstante (wie z. B. die Kohlenwasserstoffe) als auch für solche mit starker Dielektrizitätskonstante (wie Wasser), so kann man den Einfluß der Isomerie auf den Verteilungskoeffizienten nicht voraussehen.

4. Wenn die Phenolkomponente in ein komplizierteres Kohlenwasserstoffradikal eingefügt wird, so erhöht sich die Löslichkeit des Phenols in den Kohlenwasserstoffen, während sich seine Löslichkeit in Wasser vermindert. Die Untersuchung der Naphthole wird von unserm Gesichtspunkt aus sehr aufschlußreich sein, weil die Naphthole in Wasser weniger löslich sind als das gewöhnliche Phenol. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Koeffizient der Verteilung zwischen Seifenteilchen und Wasser bei den Naphtholen größer sein wird als bei dem gewöhnlichen Phenol.

Alle Veränderungen des Verteilungskoeffizienten werden sich nach den hier und in früheren Arbeiten entwickelten Betrachtungen durch eine auffällige Veränderung des Maximumwertes der Viskosität einer Seifenlösung in Gegenwart verschiedener Phenole ausdrücken: Eine Erhöhung des Verhältniswertes der Phenolverteilung zwischen den kolloiden Teilchen und Wasser wird ein Hervortreten des Maximums verursachen, während eine Verminderung dieses Verhältniswertes für die gleiche Seifenlösung eine Verflachung, selbst ein Verschwinden des Viskositätsmaximums hervorrufen wird.

Der Vergleich zwischen den Einflüssen der verschiedenen Phenole auf die Viskosität einer Seifenlösung gibt uns auch die Möglichkeit zur Prüfung der Hypothese über die Rolle des permanenten Elektrizitätsmomentes bei der quantitativen Bestimmung des Viskositätsmaximums, die wir bei der Untersuchung der drei Kresolisomeren geäußert haben. In der Tat zeigen die untersuchten Phenole nicht nur verschiedene relative Löslichkeiten in den beiden vorhandenen Phasen, sondern sie besitzen auch verschiedene Elektrizitätsmomente. Andererseits kann man auch die Hypothese von Weichherz und Saechtling[12]) nachprüfen, die das Auftreten des Viskositätsmaximums der Bildung eines Seife—freie Fettsäure-Komplexes zuschreibt, da die untersuchten Phenole verschiedene Dissoziationskonstanten haben. Durch vergleichende Untersuchungen wird man also genau feststellen können, welche Eigenschaft des Phenols bei der Erzeugung des Viskositätsmaximums einwirkt.

[6]) Timmermans und Kohnstamm Verslag **4**, 18, 267 (1909—1910) nach Timmermans, Les solutions concentrées (Paris 1936).

[7]) Chavanne und Simon, C. R. Acad. Sci. Paris **168**, 1111 (1919).

[8]) Thiry, Thèse Bruxelles 1925, nach Timmermans, loc. cit. [6]).

[9]) Poppe (Brüssel 1934), nach Timmermans, loc. cit. [6]).

[10]) Bingham, J. Amer. chem. Soc. **37**, 549 (1907), nach Timmermans, loc. cit. [6]).

[11]) Carnelley, Philos. Mag. J. Sci. **13**, 116 (1882), nach Timmermans, IV Congrès Chimie Solvay 202 (1931).

[12]) Weichherz und Saechtling, Kolloid-Z. **60**, 192, 298 (1932).

Als Seifen haben wir die Natrium- und Kaliumstearate gewählt, da sie in wässeriger Lösung zahlreiche kolloide Teilchen bilden, die einer starken Solvatation mit Phenol fähig sind.

Die ersten Versuche wurden mit gewöhnlichem Phenol ausgeführt (C_6H_5OH). Dieses enthält keine Methylgruppe wie das Kresol, was seine Löslichkeit in Wasser vermehrt. Man findet in Tabelle I die Ergebnisse einer 0,2 n Natriumstearatlösung in Gegenwart verschiedener Phenolmengen.

Tabelle I.
Na-Stearat 0,2 n + Phenol.

Phenolkonz. mol/kg	η 60°	50°
—	1,48	1,50
0,054	1,71	2,00
0,089	2,05	3,01
0,134	2,31	3,88
0,146	2,31	3,89
0,176	2,28	3,70
0,190	2,06	3,02
0,235	1,94	2,58
0,315	1,75	1,96
0,443	1,71	1,77
0,544	1,73	1,77
0,731	1,84	1,90
1,054	1,94	2,00

Um einen Vergleich zwischen der Wirkung der verschiedenen untersuchten Phenole ziehen zu können, haben wir ihre Konzentrationen in Grammolekülen auf ein Kilogramm der Seifenlösung ausgedrückt anstatt in Grammen auf 100 g Lösung wie in den früheren Mitteilungen über die drei Kresolisomeren.

Hierauf haben wir die Veränderlichkeit derselben Natriumstearatlösung in Gegenwart der drei isomeren Dioxybenzole untersucht. Mit Brenzkatechin erhält man keine homogenen, klaren Lösungen, und wir haben darum darauf verzichtet, damit Bestimmungen auszuführen. Tabelle II und III zeigen die Ergebnisse unserer Versuche mit Resorzin und Hydrochinon.

Tabelle II.
Na-Stearat 0,2 n + Resorzin.

Resorzinkonz. mol/kg	η 60°	50°
—	1,48	1,50
0,122	1,60	1,58
0,246	1,57	1,56
0,481	1,56	1,58
0,702	1,62	1,65
0,945	1,66	1,71

Tabelle III.
Na-Stearat 0,2 n + Hydrochinon.

Hydrochinonkonz. mol/kg	η 60°	50°
—	1,48	1,50
0,120	1,48	1,49
0,235	1,49	1,51
0,470	1,54	1,57
0,768	1,62	1,66
0,963	1,66	1,69

In Fig. 1 haben wir die Veränderlichkeit der Viskosität von 0,2 n Natriumstearatlösungen bei 50° in Gegenwart der Dioxybenzole (m und p), des Phenols und der Kresole (o und m) dargestellt. Die Konzentrationen sind in Grammmolekülen auf das Kilogramm Seifenlösung ausgedrückt. Die Ergebnisse über die Kresole sind der Mitteilung von E. Angelescu und V. Ciortan[13]) entnommen.

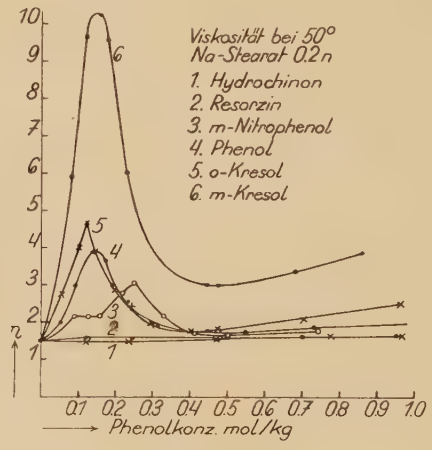


Fig. 1

Wenn man das für das gewöhnliche Phenol bestimmte Maximum mit den Maxima der Kresole vergleicht, ist vor allem für das meta-Isomere ein auffälliger Unterschied zu beobachten. Die Unterschiede sind noch auffälliger dem para-Isomeren gegenüber, das in Fig. 1 nicht mit dargestellt worden ist. Selbst das ortho-Isomere, welches das wenigst aktive Kresol ist, ergibt ein stärker hervortretendes Maximum. Der Unterschied ist für den aufsteigenden Teil der Kurve stärker betont; die absteigenden Teile sind ungefähr gleichlaufend, aber im Gebiet der linearen Veränderlichkeit der Viskosität werden die Unterschiede wieder beträchtlich.

[13]) E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164 (1938).

Bei den Dioxybenzolen ist das Maximum vollständig verschwunden: man beobachtet ein kontinuierliches, aber sehr langsames Ansteigen der Viskosität. Alle diese Beobachtungen unterstützen die Arbeitshypothese, die wir weiter oben angeführt haben. Wenn man vorzüglich das gewöhnliche Phenol betrachtet, so muß festgestellt werden, daß die Einführung eines Methylradikals das Viskositätsmaximum bedeutend steigert, während die Einführung einer zweiten phenolischen Funktion in dieselbe Seifenlösung das Viskositätsmaximum vollständig verschwinden läßt.

Eine andere interessante Beobachtung betrifft den Temperaturkoeffizienten der Viskosität: während der Temperaturkoeffizient vor allem im Maximumgebiet bedeutend ist (eine Feststellung, die schon über die Wirksamkeit der Kresole gemacht wurde), so beobachtet man bei den Dioxybenzolen einen sehr geringen, manchmal sogar einen negativen Temperaturkoeffizienten. Diese Tatsache muß mit der Solvatation der kolloiden Teilchen in Verbindung gebracht werden, die bei den Dioxybenzolen sehr schwach oder gleich Null sein muß.

Wir wollten auch den Einfluß der isomeren Trioxybenzole (Pyrogallol und Phlorogluzin) untersuchen, aber wir haben keine klaren Lösungen erhalten. In Gegenwart von Pyrogallol werden die Lösungen, die nicht homogen sind, schnell braun; die mit Phlorogluzin bleiben bis 80° opak. Dieses Verhalten zeigt, daß die Trioxybenzole keine dispergierende und lösende Wirkung auf das Natriumstearat ausüben. Außerdem haben die Bestimmungen über den Einfluß des Phlorogluzins, obgleich sie wenig sicher sind (so wenig, daß wir auf ihre Veröffentlichung verzichten), gezeigt, daß die Unterschiede der relativen Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen (60, 70 und 80°) sehr klein sind, was einen Temperaturkoeffizienten von beinahe Null anzeigt. Dieses Verhalten macht nochmals augenscheinlich, daß Phlorogluzin auf die kolloiden Natriumstearatteilchen keinen Einfluß hat.

Nach dem gleichen Gedankengang haben wir den Einfluß bei Einführung einer anderen Funktion in das Phenolmolekül verfolgt und haben zu diesem Zweck die Veränderung der Viskosität in Gegenwart der drei Nitrophenolisomeren untersucht. Die Ergebnisse für das ortho- und meta-Isomere zeigen die Tabellen IV und V. Die Lösungen, die das ortho-Isomere enthalten, sind nicht ganz klar, selbst bei 80° nicht, und die mit dem meta-Isomeren sind bei den schwachen Phenolkonzentrationen opaleszent, werden aber von 0,25 mol/kg an klar. Jedoch konnten wir mit diesen Isomeren reproduzierbare Ergebnisse erhalten, was bei dem para-Isomeren nicht der Fall war. Bei diesem gelatinieren die Lösungen teilweise, selbst auf dem Wasserbad, was Viskositätsbestimmungen unmöglich macht.

Tabelle IV.
Na-Stearat 0,2 n + o-Nitrophenol.

Nitrophenolkonz. mol/kg	η 80°	70°	60°
—	1,43	1,44	1,48
0,096	1,77	1,78	1,79
0,129	2,24	2,21	2,19
0,177	2,39	2,37	2,33
0,216	2,65	2,64	2,63

Tabelle V.
Na-Stearat 0,2 n + m-Nitrophenol.

Nitrophenolkonz. mol/kg	η 60°	50°
—	1,48	1,50
0,092	2,15	2,16
0,127	2,17	2,18
0,158	2,18	2,20
0,219	2,54	2,80
0,250	3,04	3,08
0,327	2,14	2,17
0,413	1,71	1,72
0,503	1,63	1,66
0,740	1,71	1,78

Für ortho-Nitrophenol gibt es kein Viskositätsmaximum mehr. Das meta-Isomere zeigt ein Maximum, es tritt jedoch weniger hervor als das mit dem gewöhnlichen Phenol erhaltene und ist gegen die stärkeren Phenolkonzentrationen zu verschoben (vgl. Fig. 1). Es weist auch eine Besonderheit auf: der ansteigende Kurventeil hat einen horizontalen Absatz, der bei keinem andern der Phenole zu beobachten ist. Hinsichtlich der Temperatur ist zu bemerken, daß die Abweichungen der Kurven voneinander bei 50 und 60° sehr klein sind, selbst im Gebiet des Maximums, was einen geringen Temperaturkoeffizienten anzeigt, sogar in den Lösungen, für die man eine starke Solvatation annehmen kann.

Wir haben auch den Einfluß des para-Aminophenols untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgezeichnet. Die Lösungen sind in Gegenwart dieses Phenols klar, und die Bestimmungen sind reproduzierbar.

Für das para-Aminophenol ist das Fehlen eines Viskositätsmaximums und ein sehr kleiner

Tabelle VI.
Na-Stearat 0,2 n + p-Aminophenol.

Aminophenolkonz. mol/kg	η 80°	70°	60°	50°
—	1,43	1,44	1,48	1,50
0,094	1,45	1,46	1,48	1,51
0,120	1,46	1,47	1,48	1,51
0,145	1,44	1,46	1,48	1,50
0,183	1,46	1,46	1,49	1,51
0,271	1,47	1,47	1,50	1,52
0,364	1,49	1,49	1,50	—
0,459	0,48	1,50	—	—
0,562	1,52	—	—	—

Temperaturkoeffizient zu beobachten, was auch in diesem Falle das Fehlen eines Einflusses auf die kolloiden Stearatteilchen anzeigt.

Um andere Unterlagen zur Stütze unserer Hypothese über die Bedingungen beizubringen, welche das Auftreten eines Viskositätsmaximums in einer Natriumstearatlösung veranlassen, haben wir auch den Einfluß der isomeren Naphthole untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen VII und VIII eingezeichnet. Die naphtholhaltigen Stearatlösungen sind klar und die Viskositätsbestimmungen sind vollkommen reproduzierbar. Bei Naphthol haben wir die Viskosität bis 90° bestimmt, um Temperaturen zu erreichen, bei denen das Maximum ganz verschwindet.

Tabelle VII.
Na-Stearat 0,2 n + α-Naphthol.

Naphtholkonz. mol/kg	η 90°	80°	70°	60°	50°
—	1,41	1,43	1,44	1,48	1,50
0,032	—	—	—	1,99	2,82
0,089	1,64	2,02	3,19	10,16	s. groß
0,116	1,79	2,38	4,35	22,3	s. groß
0,137	1,96	2,81	5,57	—	—
0,149	—	—	—	28,3	s. groß
0,172	2,04	2,90	5,45	—	—
0,206	2,15	2,89	4,78	—	—
0,216	—	—	—	23,4	s. groß
0,262	2,15	2,75	3,97	—	—
0,273	—	—	—	7,14	13,69
0,293	2,16	2,74	3,74	—	—
0,355	2,38	2,96	3,95	5,35	7,99
0,431	2,65	3,31	4,25	—	—
0,477	—	—	—	6,01	löst nicht mehr
0,503	2,97	3,79	4,88	—	—
0,578	3,29	4,19	5,41	—	—
0,670	3,57	4,46	5,61	löst nicht mehr	

In Fig. 2 haben wir die Kurven für das α-Isomere des Naphthols und in Fig. 3 diejenigen des β-Isomeren aufgezeichnet.

Tabelle VIII.
Na-Stearat 0,2 n + β-Naphthol.

Naphtholkonz. mol/kg	η 90°	80°	70°	60°	50°
—	1,41	1,43	1,44	1,48	1,50
0,034	—	—	—	2,17	3,08
0,044	—	—	—	2,83	5,30
0,049	1,47	1,57	1,87	—	—
0,092	—	—	—	15,8	s. groß
0,097	1,70	2,28	4,47	—	—
0,116	—	—	—	31	s. groß
0,121	1,85	2,77	6,72	—	—
0,181	2,49	4,70	15,8	s. groß	s. groß
0,216	2,92	6,01	22,8	s. groß	s. groß
0,249	3,13	6,16	20,6	—	—
0,289	3,04	5,65	15,8	—	—
0,321	3,18	6,00	15,6	69 (?)	s. groß
0,381	3,80	6,71	15,6	—	—
0,410	4,26	7,47	16,0	—	—
0,451	4,75	8,38	β-Naphthol löst nicht mehr		
0,549	5,26	8,48			
0,622	5,34	—			

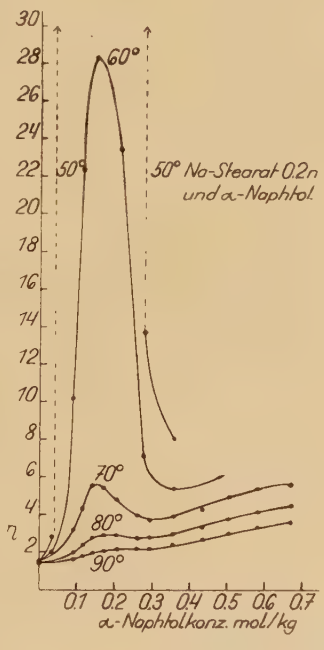


Fig. 2

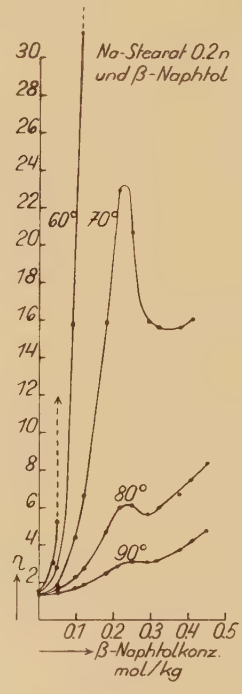


Fig. 3

Die Prüfung dieser beiden Figuren zeigt, daß die Naphthole in Natriumstearatlösungen das Auftreten eines stark ausgeprägten Maximums veranlassen. Die Neigung, ein Maximum zu bilden, ist sogar noch bei 90° zu spüren. Der Temperaturkoeffizient ist sehr groß, vor allem im Gebiet des Maximums. Diese Feststellung

ist übrigens derjenigen gleich, die wir schon bei den Kresolen gemacht haben.

Der Aktivitätsunterschied zwischen den beiden isomeren Naphtholen ist stark. Um ihn besser hervortreten zu lassen, haben wir die Diagramme Fig. 4 und 5 konstruiert, wo wir die beide Isomere betreffenden Kurven bei 70 und 80° in dieselbe Figur eingezeichnet haben.

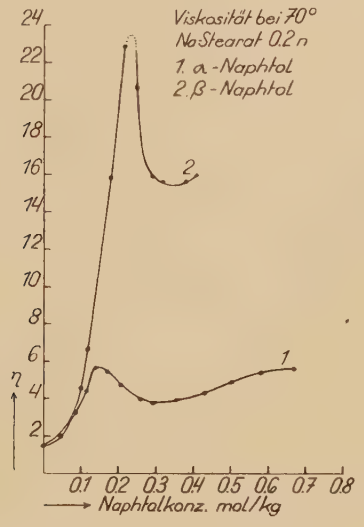


Fig. 4

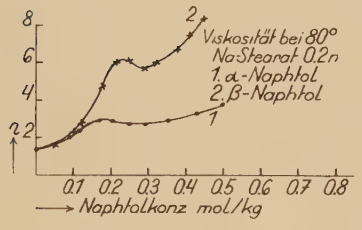


Fig. 5

Das β-Naphthol verursacht ein sehr viel höheres Viskositätsmaximum als das α-Isomere, und der Unterschied zwischen den beiden Isomeren besteht bis 80°.

Um einen Gesamtüberblick zu haben über die Wirkung der bisher untersuchten Phenole, haben wir in Fig. 6 die Veränderlichkeit der Viskosität einer 0,2 n Natriumstearatlösung in Gegenwart dieser Phenole bei 60° aufgezeichnet. Die Phenolkonzentrationen sind in Grammmolekülen auf ein Kilogramm ausgedrückt, derart, daß Fig. 6 einen Vergleich zwischen der Wirkung äquivalenter Phenolmengen erlaubt.

Die Prüfung von Fig. 6 und die Ergebnisse über Phenole, die eine zweite wirksame Molekülgruppe enthalten, führen von dem Gesichts-

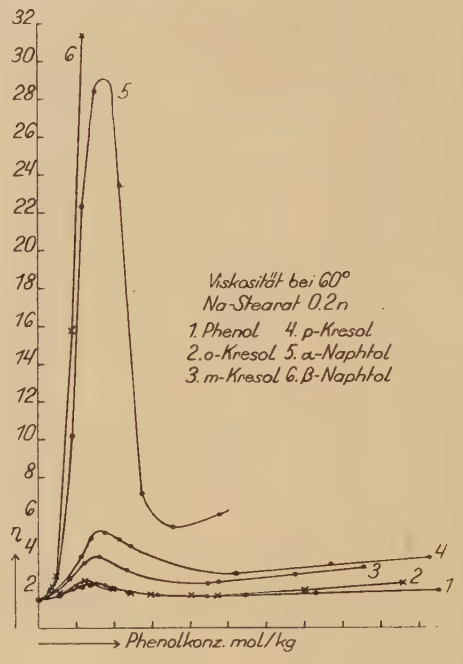


Fig. 6

punkte der in der Einleitung entwickelten Betrachtungen aus (über die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Phenole und ihrem Einfluß auf das Viskositätsmaximum einer Seifenlösung) zu dem Schluß, daß die ausgesprochenen Vorhersagen über das Auftreten eines Viskositätsmaximums verwirklicht worden sind.

Was die Hypothese über die Rolle des Dipolmomentes bei der Bestimmung des Viskositätsmaximums einer Seifenlösung anlangt, so ist festzustellen, daß diese Hypothese teilweise durch die von uns erhaltenen und in der vorliegenden Mitteilung veröffentlichten Ergebnisse aufgehoben worden ist.

In Tabelle IX sind die Phenole in der Reihenfolge ihres abnehmenden Einflusses auf das Viskositätsmaximum einer Natriumstearatlösung eingezeichnet, daneben ihre Dipolmomente und ihre Dissoziationskonstanten in wässeriger Lösung (K).

Die Zahlen der Tabelle IX zeigen, daß zwischen den Werten der Dipolmomente der Phenole und ihrem Einfluß auf das Viskositätsmaximum keine Beziehungen bestehen. Die Naphthole haben z. B. ein kleineres Dipolmoment als die Kresole oder das gewöhnliche Phenol und doch veranlassen sie viel größere Viskositätsmaxima. Dieselbe Beobachtung kann man beim Vergleich der Kresole mit dem Phenol

Tabelle IX.

Phenole	Elektr. Dipolmoment $\cdot 10^{18}$	$K \cdot 10^{11}$
β-Naphthol	1,3[14])	11,4 (12,1)[18])
α-Naphthol	1,0[15])	14,2 (13,8)[18])
p-Kresol	1,57[15]), 1,64[16]), 1,81[17])	6,7[19])
m-Kresol	1,54[15]), 1,60[16]), 1,75[17])	9,8[19])
o-Kresol	1,41[15]), 1,44[16]), 1,54[17])	6,3[19])
Phenol	1,70[16]), 1,73[17])	12,8[20]), 11,3 (10,8)[18])

machen: das Maximum, welches das Phenol hervorruft, ist geringer als das durch die Kresole erzeugte, obgleich sein Dipolmoment größer ist.

Bedauerlicherweise kann man den Vergleich nicht auf die Dioxy- und Nitrophenole ausdehnen, da man ihre Dipolmomente nicht kennt. Berücksichtigt man die Momente ihrer Derivate [z. B. Hydrochinondiäthyläther mit dem Moment 1,7 D[21, 22]) oder Hydrochinondiazetat mit dem Moment 2,2 D[21, 22])], so kann man denselben Schluß ziehen, d. h. man beobachtet keinen Parallelismus zwischen dem Dipolmoment und der Höhe des Viskositätsmaximums. Wenn man jedoch dieselbe Klasse von Isomeren miteinander vergleicht (z. B. die Naphthole oder die Kresole untereinander), so kann man einen Parallelismus zwischen den Werten des Dipolmomentes und der Höhe des Viskositätsmaximums beobachten: Das β-Isomere, welches das größere Dipolmoment hat, ist aktiver als das α-Isomere; die Aktivität der Kresole ändert sich in gleichem Sinne mit ihren Dipolmomenten.

Dieser Parallelismus zeigt, daß für ein Phenol von gegebener Konstitution das Dipolmoment der verschiedenen Isomeren dieses Phenols eine Rolle bei der Bestimmung des Viskositätsmaximums spielen kann. Nach den in der Einleitung entwickelten Betrachtungen kann man diese Tatsache damit erklären, daß man annimmt, daß die Viskosität der Seifen nicht nur durch die innere Solvatation, die der Quellung der kolloiden Teilchen zuzuschreiben ist, beeinflußt wird, sondern auch durch die äußere Solvatation, die auf die Orientierung der Dipole um die kolloiden Ionen herum zurückzuführen ist.

Übrigens steht diese Hypothese in vollkommener Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Wo. Ostwald[23]) über die Rolle der Dielektrizitätskonstante und des Dipolmomentes bei der Bestimmung kolloider Vorgänge.

Über den Einfluß der Dissoziationskonstante der Phenole in wässeriger Lösung zeigen die Zahlen der Tabelle IX, daß zwischen dieser Eigenschaft und dem Viskositätsmaximum keine Beziehung besteht. Diese Tatsache macht die Hypothese von Weichherz und Saechtling[24]) sehr wenig wahrscheinlich, nach welcher das Auftreten eines Maximums durch die Bildung von Komplexen zwischen Seife und freier Fettsäure veranlaßt werden soll. Da müßte notwendigerweise die Menge der in Freiheit gesetzten freien Fettsäure eine Funktion der Dissoziationskonstante des Phenols sein. Zu dem gleichen Schluß ist kürzlich Ralph Moore[25]) gekommen in einer Untersuchung über die Viskosität von Natriumoleatlösungen in Gegenwart verschiedener Phenole. Die Ergebnisse Ralph Moores bestätigen im allgemeinen unsere Ansicht über die Beziehung zwischen der relativen Löslichkeit der Phenole und ihrem Einfluß auf die Viskositätsmaxima der Seifenlösungen.

Untersuchungen mit Kaliumstearat. In Gemeinschaft mit D. M. Popescu[26]) oder S. Szász[27]) haben wir gezeigt, daß ortho-Kresol, einer Kaliumstearatlösung zugesetzt, ein Viskositätsmaximum auftreten läßt, das niedriger ist als das in gleichmolekularen Natriumstearatlösungen erhaltene. Zu dem Zweck, die aus der Untersuchung von Natriumstearat gezogenen Schlüsse auf eine andere Seife auszu-

[14]) Morgan Puchalik, Physik. Z. **33**, 341 (1932) nach Landolt-Boernstein, Tabellen, 5. Auflage (Berlin 1923).

[15]) Donle und Gherckens, Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 316 (1932).

[16]) Williams, Physik. Z. **29**, 174, 683 (1929) nach Z. physik. Chem. Abt. B **2**, 10, spez. 23 (1929) und nach Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

[17]) C. P. Smith und S. O. Morgan, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1030 (1928) nach Debye, Polare Molekeln (Leipzig 1929).

[18]) Karl Lauer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1127 (1937).

[19]) Boyd, J. chem. Soc. London **107**, 1540 (1915) nach Landolt-Boernstein, Tabellen, 5. Auflage (Berlin 1933).

[20]) Hahn und Klockmann, Z. physik. Chem. Abt. A **146**, 389 (1930).

[21]) Williams, Physik. Z. **29**, 683 (1928), nach Debye, loc. cit. [17]).

[22]) A. Weisberger und Williams, Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 367 (1929).

[23]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **45**, 56, 114, 331 (1928); Sakurada, Kolloid-Z. **48**, 277, 353 (1929); **49**, 52, 178 (1929).

[24]) Weichherz und Saechtling, loc. cit.[12]).

[25]) Ralph Moore, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2990 (1939).

[26]) E. Angelescu und D. M. Popescu, loc. cit. [16]).

[27]) E. Angelescu und S. Szász, loc. cit. [4]).

dehnen, die wie das Natriumstearat fähig ist, in Gegenwart von Phenolen eine starke Solvatation zu erleiden, haben wir den Einfluß von gewöhnlichem Phenol, α-Naphthol und β-Naphthol auf eine 0,2 n Kaliumstearatlösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen X, XI und XII eingetragen.

Tabelle X.
K-Stearat 0,2 n + Phenol.

Phenolkonz. mol/kg	η 60°	50°
—	1,89	1,93
0,151	1,99	2,06
0,194	2,13	2,30
0,231	2,17	2,41
0,268	2,13	2,35
0,508	1,96	2,06
0,688	1,98	2,05
0,923	2,04	2,13
1,043	2,04	2,13

Tabelle XI.
K-Stearat 0,2 n + α-Naphthol.

Naphtholkonz. mol/kg	η 80°	70°	60°	50°
—	1,76	1,83	1,89	1,93
0,063	1,93	2,05	2,15	2,17
0,094	2,21	2,60	3,27	3,95
0,132	2,65	3,64	5,92	11,4
0,174	3,00	4,43	8,06	17,9
0,209	3,24	4,62	7,97	15,9
0,244	3,24	4,59	7,34	13,3
0,273	3,35	4,65	7,09	12,0
0,330	3,67	4,85	7,33	11,0
0,369	3,88	5,26	7,47	11,1
0,459	4,59	6,18	8,94	12,7
0,604	5,88	7,76	10,3	13,8

Tabelle XII.
K-Stearat 0,2 n + β-Naphthol.

Naphtholkonz. mol/kg	η 80°	70°	60°	50°
—	1,76	1,83	1,89	1,93
0,096	2,24	2,60	3,02	3,21
0,133	2,78	3,99	5,68	8,04
0,170	3,56	6,60	10,98	17,2
0,214	4,38	9,33	15,5	24,8
0,244	5,15	12,0	20,0	32,0
0,251	5,17	12,1	20,5	31,8
0,279	5,61	13,2	22,5	β-Naphthol
0,283	5,55	13,0	22,5	löst nicht
0,330	6,67	16,1	27,9	mehr
0,353	7,21	17,2	—	
0,414	8,25	β-Naphthol löst		
0,514	10,5	nicht mehr		

Aus den Zahlen dieser Tabellen haben wir die Diagramme Fig. 7, 8 und 9 konstruiert, die den Einfluß der untersuchten Phenole auf die Viskosität der Kaliumstearatlösungen anschaulich darstellen.

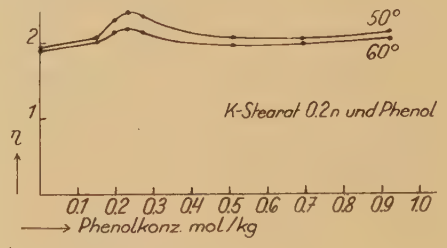


Fig. 7

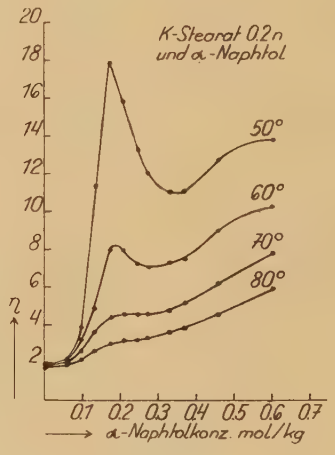


Fig. 8

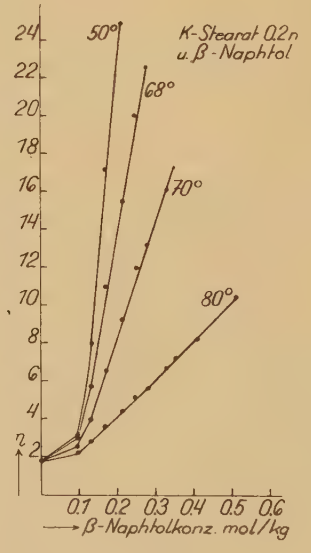


Fig. 9

Die Prüfung der erhaltenen Ergebnisse und der Diagramme zeigen, daß alle für Natriumstearat gefundenen Tatsachen im allgemeinen auch auf äquimolekulare Kaliumstearatlösungen zutreffen, und folglich auch zu den gleichen Schlüssen führen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Veränderlichkeit von 0,2 n Natrium- und Kaliumstearatlösungen in Gegenwart einiger Phenole untersucht zu dem Zweck, den Mechanismus des Auftretens eines Viskositätsmaximums in Seifenlösungen bei Gegenwart von Phenolen klarzulegen.

Die zu untersuchenden Phenole wurden derartig ausgewählt, daß ihre relativen Löslichkeiten in Wasser und in den kolloiden Seifenteilchen verschieden waren, um eine verschiedene Verteilung des Phenols zwischen der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase bestimmen zu können. Die ausgewählten Phenole zeigten gleicherweise verschiedene Dipolmomente und Dissoziationskonstanten.

Für die insgesamt erhaltenen Ergebnisse gelten folgende Regeln:

1. Das gewöhnliche Phenol veranlaßt das Auftreten eines niedrigeren Viskositätsmaximums als die Kresole.

2. Die Einführung einer zweiten phenolischen Funktion in das Phenolmolekül verursacht das vollständige Verschwinden des Maximums.

3. Die Einführung einer anderen Funktion in das Phenolmolekül (nitro, amino) ergibt eine Verminderung, ja sogar ein vollständiges Verschwinden des Viskositätsmaximums von 0,2 n Natriumstearatlösungen.

4. Die Naphthole rufen sehr ausgeprägte Viskositätsmaxima hervor, indem das Maximum durch das β-Isomere viel stärker hervortritt als das durch das α-Isomere erzeugte.

5. Die Dissoziationskonstante des Phenols hat keinen Einfluß auf die Höhe des Viskositätsmaximums.

6. Dasselbe Fehlen einer Beziehung beobachtet man zwischen dem Dipolmoment der Phenole und ihrem Viskositätsmaximum. Wenn man jedoch die Isomeren unter sich vergleicht (z. B. das α- und β-Isomere des Naphthols oder das ortho-, meta- und para-Isomere des Kresols), so beobachtet man einen Parallelismus zwischen den Werten des Dipolmomentes und der Höhe des Viskositätsmaximums, was zu dem Schluß führt, daß für ein Phenol gegebener Konstitution das Dipolmoment der verschiedenen Isomeren dieses Phenols für die quantitative Bestimmung des Viskositätsmaximums eine Rolle spielen kann.

Wir konnten alle diese Tatsachen erklären, indem wir zwei verschiedene Arten der Solvatation in Betracht zogen: die äußere Solvatation, bei welcher die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit sich um die Ionen gruppieren, indem sie sich in ihrem elektrischen Feld orientieren, und die innere Solvatation, die man mit einer Quellung vergleichen kann, bei welcher die dipolaren Moleküle der solvatisierenden Flüssigkeit in das Innere der kolloiden Teilchen eindringen.

Die Modifikationen der Phenolkonstitution (z. B. Einführung eines Methylrestes oder einer zweiten Funktion, Isomerie usw.), welche die relative Löslichkeit des Phenols in Wasser und den Kohlenwasserstoffen ändern und folglich auch den Koeffizienten der Verteilung zwischen den beiden, sich in Berührung befindlichen Phasen, äußern sich in einer bedeutenden quantitativen Veränderlichkeit der Maximawerte der Viskosität:

Die Konstitutionsänderungen, welche die Mischbarkeit des Phenols mit den Kohlenwasserstoffen erhöhen, veranlassen eine Erhöhung des Maximums, während diejenigen, welche die Löslichkeit des Phenols in Wasser vermehren, eine Verminderung, selbst ein völliges Verschwinden des Viskositätsmaximums verursachen.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Cr-III durch polare Gruppen einiger organischer Verbindungen.

(Zur Theorie der mineralischen Gerbung.)

Von E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeifer (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen am 22. Januar 1941)

Es wurde wiederholt die Ansicht vertreten, daß bei der Chromgerbung hauptsächlich das Eintreten von Karboxyl- und Aminogruppen der Proteinsubstanz in die innere Sphäre des Chromkomplexes maßgebend sein soll. Auch A. Küntzel und C. Riess[1]) haben sich dieser Auffassung angeschlossen, auf Grund von Ergebnissen bei Messungen der Lichtabsorption von Chromlösungen in Anwesenheit von Gelatine, Glykokoll, Tripeptid usw. Sie vertraten hierbei eine Ansicht, die von der von E. Elöd und Th. Schachowskoy[2]), die schon früher ähnliche Versuche durchgeführt haben, eine formelle Abweichung aufweist. Hierauf wollen wir a. a. O. eingehen.

Außer Amino- und Karboxylgruppen besitzt die Proteinsubstanz bekanntlich NH- und CO-Gruppen in der hauptvalenzmäßigen Peptid-Bindung, diese könnten sich als polare Gruppen — rein theoretisch betrachtet — ebenfalls an der Reaktion beteiligen. Ob und in welchem Maße auch diese Gruppen die Lichtabsorption des Chrom—Gelatine-Systems beeinflussen, läßt sich durch Versuche mit Gelatine selbst nicht entscheiden, da hier diese und andere polare Gruppen gleichzeitig nebeneinander vorhanden sind; außerdem können die Verhältnisse noch durch die kolloidchemischen Eigenschaften der Gelatine kompliziert werden.

Es schien uns daher von Interesse, an Hand einiger Modellversuche mit einfachen, die entsprechenden polaren Gruppen einzeln enthaltenden Verbindungen die Verhältnisse näher zu prüfen, um auf diese Weise unter Umständen für die Beeinflussung der Lichtabsorption die eine oder andere der theoretisch in Frage kommenden polaren Gruppen außerhalb der Betrachtungen stellen zu können. Wir sind uns darüber im klaren, daß die weiter unten beschriebenen Reaktionen im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Kollagen bzw. Gelatine im homogenen System stattfinden und daß dabei die möglicherweise durch Nachbarschaft verschiedener polarer Gruppen im Kollagen verursachte Verstärkung der Wechselwirkungen fehlt.

1. Verlauf der Lichtabsorption einer wässerigen Chromchloridlösung: Um die Beeinflussung der Lichtabsorptionsbande von Cr-III durch die uns interessierenden polaren Gruppen beurteilen zu können, ist es zunächst notwendig, die zeitliche Änderung der Lichtabsorption einer wässerigen Chromlösung unter den Bedingungen der üblichen Gerbung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde eine wässerige Lösung von Chromchlorid „Merck" in einer Konzentration von 0,38 Proz. Cr hergestellt und mit dem Pulfrich-Stufenphotometer der Firma Zeiss auf ihre Lichtabsorption untersucht. Die Messungen wurden mit den 10 S-Filtern 43—72 durchgeführt und so lange fortgesetzt, bis in der Lichtabsorption keine Änderung mehr beobachtet werden konnte. Gleichzeitig wurden vor jeder Messung die p_H-Werte ermittelt. Es wurde festgestellt, daß der anfängliche p_H-Wert von 3,5 im Gleichgewichtszustand auf $p_H = 2{,}5$ gesunken war. Die zeitliche Änderung der Lichtabsorption und die Lage des Maximums im Gleichgewicht sind aus Fig. 1 zu entnehmen[3]).

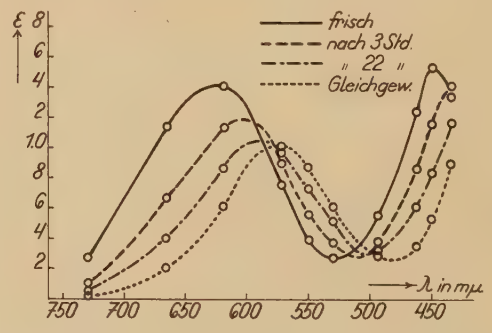


Fig. 1. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid beim eigenen p_H.

Da die möglichen Verhältnisse nicht nur bei diesen niederen p_H-Werten von Interesse waren, sondern auch in den p_H-Bereichen von etwa 4—5 (optimale Wechselwirkung), wurde eine frische Chromchlorid-Lösung der gleichen Konzentra-

[1]) A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 138ff.

[2]) E. Elöd und Th. Schachowskoy, Collegium **1933**, 701; **1934**, 414; Kolloid-Z. **69**, 79 (1934); E. Elöd, Th. Schachowskoy und R. Sinn, Collegium **1937**, 264; E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 97ff. (1939).

[3]) Vgl. hierzu auch N. Bjerrum, Z. angew. Chem. **1909**, 140.

tion mit NaOH auf $p_H = 4{,}8$ gebracht und sofort auf ihre Lichtabsorption untersucht. Dann wurde die Lösung altern gelassen, wobei der p_H-Wert sank. Dieser wurde jeweils vor dem Messen mit NaOH wieder auf 4,8 aufgebessert. Um die Konstanz der Konzentration der Lösungen in bezug auf Cr-III zu wahren, wurden die zugefügten Flüssigkeitsmessungen von vornherein berücksichtigt. Das Einstellen und Messen wurde bis zur Konstanz der p_H- und Lichtabsorptionswerte fortgeführt. In der Nähe des Gleichgewichtes erforderte die Einstellung des p_H-Wertes äußerste Sorgfalt und Vorsicht, da die Lösung in diesem Zustand sehr nahe an ihrem Flockpunkt ist und sehr leicht Trübungen durch ausgeschiedenes Chromhydroxyd auftreten. Zur Einstellung des p_H-Wertes genügen hier winzige Mengen einer wesentlich schwächeren NaOH-Lösung. Die gemessenen Werte sind aus Fig. 2 zu entnehmen.

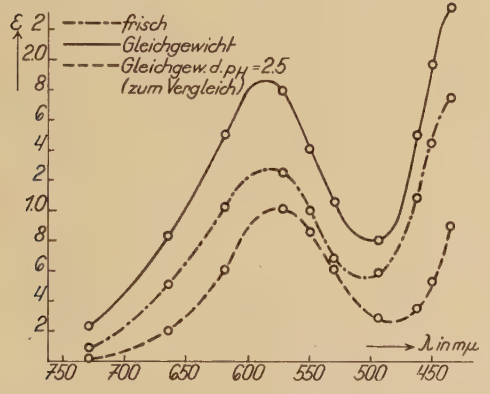


Fig. 2. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid bei $p_H = 4{,}8$

Vergleicht man die Gleichgewichtskurve der Chromchloridlösung bei $p_H = 2{,}5$ mit der Gleichgewichtskurve bei $p_H = 4{,}8$, so ergibt sich eine deutliche Erhöhung des Extinktionsmaximums, ohne daß dabei eine merkliche Verschiebung auftritt (siehe Fig. 1). Aber auch im Vergleich zu der Absorptionskurve der frisch eingestellten Lösung bei $p_H = 4{,}8$ zeigt die Gleichgewichtskurve eine wesentlich stärkere Extinktion. Wenn man berücksichtigt, daß die den beiden letztgenannten Kurven zugrunde liegenden Lösungen wohl den gleichen p_H-Wert besitzen, jedoch durch die sukzessive zugeführten Alkalimengen verschiedene Basizitätsgrade aufweisen, so kann man daraus schließen, daß der Eintritt von OH-Gruppen in die innere Sphäre des Komplexes und die mit diesem Vorgang Hand in Hand gehende Aggregation der Chromkomplexe für die festgestellte Erhöhung des Absorptionsmaximums der Lichtabsorption verantwortlich zu machen sind.

2. Verlauf der Lichtabsorption wässeriger Chromchloridlösungen in Anwesenheit von CO-Gruppen. Als einfachsten, eine Karbonylgruppe enthaltenden organischen Körper wählten wir Azeton. Es wurde eine Chromchloridlösung mit 0,38 Proz. Cr hergestellt unter Hinzufügung von 6 Molen Azeton auf 1 Mol Chrom. Die Einstellung der p_H-Werte und die Messungen der Lichtabsorption wurden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt.

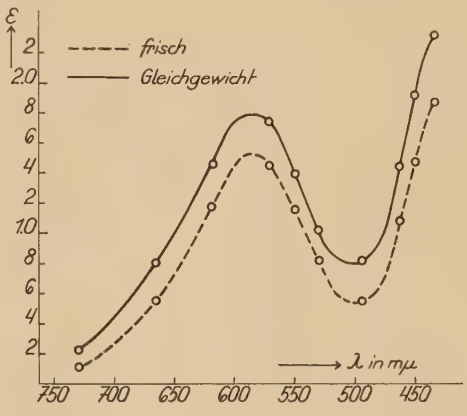


Fig. 3. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid und Azeton bei $p_H = 4{,}8$.

Es hat sich gezeigt, daß die Anwesenheit von Azeton in der hier verwendeten Konzentration den Verlauf der Absorptionskurve im Gleichgewicht gegenüber der wässerigen Lösung nicht merklich beeinflußt. Nachdem bis jetzt keine definierten Komplexverbindungen zwischen Azeton und Chrom beobachtet bzw. isoliert worden sind und orientierende Versuche gezeigt haben, daß die CO-Gruppe des Azetons in der verwendeten Konzentration die Lichtabsorption des Cr-III nicht merklich beeinflußt, haben wir mit Harnstoff als Zusatz zu den Chromsalzlösungen gearbeitet. Von Harnstoff ist eine definierte Komplexverbindung mit Chrom bekannt, welcher auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses von 1 Cr auf 6 Harnstoffmoleküle die Formel:

$$\left[Cr\left(\ldots O{-}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_6\right]Cl_3$$

zugeschrieben wird, d. h. es wird angenommen, daß die CO-Gruppe in die innere Sphäre des

Komplexes eingebaut ist[4]). Der Komplex wurde nach P. Pfeiffer[5]) hergestellt, wobei der Reinheitsgrad durch quantitative Analyse geprüft wurde. Von diesem Komplex wurde eine wässerige Lösung mit 0,38 Proz. Cr-Gehalt hergestellt und beim eigenen, d. h. sich ohne Korrektur einstellenden p_H-Wert die Lichtabsorption verfolgt (Fig. 4).

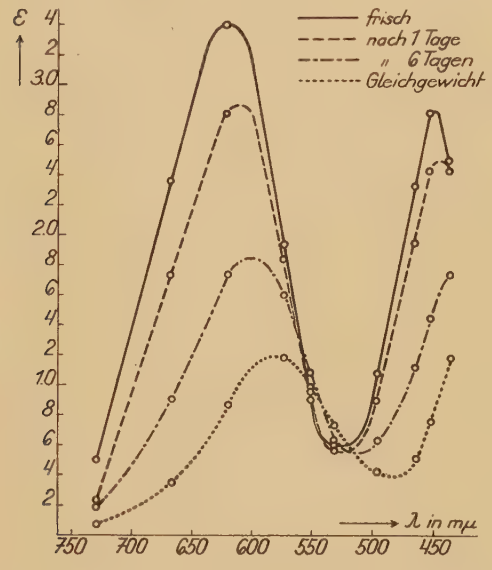


Fig. 4. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von $\left[Cr\left(\ldots O{-}C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right)_6\right]Cl_3$ beim eigenen p_H.

Auch in diesem Falle sank der anfängliche p_H-Wert von 4,3 auf 2,5 im Gleichgewicht. Gleichzeitig sank das Absorptionsmaximum, das sich im Vergleich zu den wässerigen Chromhexaquokomplexen bei längeren Wellen befindet, langsam ab; dabei erleidet es auch eine Verschiebung in das Gebiet der kürzeren Wellen, um sich dann im Gleichgewicht dem Absorptionsmaximum der Hexaquochromverbindung beim gleichen p_H-Wert annähernd anzugleichen. Wie man sieht, sind wässerige Lösungen des Harnstoffkomplexes unter diesen Bedingungen sehr labil.

Um den Verhältnissen beim Gerben näher zu kommen, wurden Lösungen von Chromchlorid und Harnstoff in den dem Komplex entsprechenden molaren Verhältnissen (1 : 6) und derselben Chromkonzentration (0,38 Proz. Cr) hergestellt, mit NaOH auf $p_H = 4{,}8$ gebracht, auf die schon beschriebene Weise gemessen und der p_H-Wert konstant gehalten (Fig. 5).

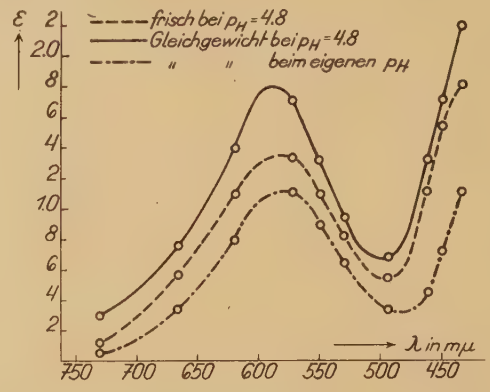


Fig. 5. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid und Harnstoff.

Es wurde festgestellt, daß auch unter diesen Bedingungen die Anwesenheit von Harnstoff den Verlauf der Lichtabsorption der reinen Chromlösung bei $p_H = 4{,}8$ nicht beeinflußt. Dieser Befund ist aus der obenerwähnten Labilität des Harnstoffchromkomplexes durchaus verständlich. Auch eine Versuchsreihe mit den Komponenten Harnstoff und Chromchlorid bei ihrem eigenen p_H-Wert von $p_H = 3{,}1$ bis 2,5 ergab keinen Hinweis auf die Bildung von Harnstoffchromkomplexverbindungen hinreichender Stabilität. Anfangs- und Gleichgewichtskurve ähneln auch hier der entsprechenden Kurve der reinen Chromchloridlösung beim eigenen p_H-Wert mit einem wenig erhöhten Maximum (Fig. 5). Zu der Versuchsreihe mit Harnstoff und Chrom bei $p_H = 4{,}8$ wurden auch Parallelversuche gemacht, bei denen die Neutralisation mit Bikarbonat durchgeführt wurde. Hierbei traten jedoch Störungen des normalen Kurvenverlaufs, offenbar durch zusätzliche Bildung von Karbonatokomplexen auf, so daß wir diese Befunde aus unseren Betrachtungen ausschließen wollen.

3. Beeinflussung der Lichtabsorption wässeriger Chromchloridlösungen durch NH-Gruppen: Als Modellsubstanz für die Versuche über einen etwaigen Einfluß von NH-Gruppen auf die Lichtabsorption des Chroms verwendeten wir Dimethylamin („Merck"). Auch hier wurde das molare Verhältnis 1 : 6 von Chrom zu Dimethylamin eingehalten bei der bisherigen Chromkonzentration (0,38 Proz.). Es wurde dabei so verfahren, daß die Dimethylaminlösung zunächst mit einer empirisch ermittelten Menge HCl versetzt wurde — um die

[4]) Vgl. A. Werner und Kalkmann, Ann. 322, 313ff. (1902).

[5]) P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1927 (1903).

Ausflockung von Chromhydroxyd beim Mischen zu vermeiden — und erst dann zur Chromchloridlösung gegeben wurde. Der p_H-Wert von 4,8 wurde, wie bisher, mit Natronlauge eingestellt (Fig. 6).

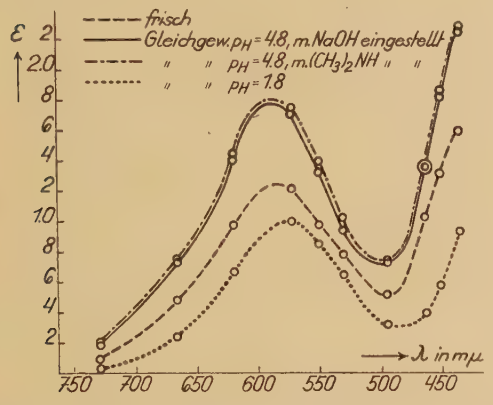


Fig. 6. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid und Dimethylamin.

Es konnte keine merkliche Beeinflussung der Lichtabsorptionskurve durch die NH-Gruppen beobachtet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch Versuche angestellt wurden, bei denen der p_H-Wert nicht mit Natronlauge, sondern durch tropfenweise Zugabe von Dimethylaminlösung selbst korrigiert wurde. Auch in diesem Fall wurde eine im Bereich der Fehlergrenze übereinstimmende Absorptionskurve im Gleichgewicht gefunden (Fig. 6).

Auch in saurem Gebiet, bei $p_H = 1{,}8$ ausgeführte Versuche ergaben keine komplexartige Verbindungen; die hierbei gefundene Gleichgewichtskurve entspricht weitgehend derjenigen für reine Chromchloridlösungen bei $p_H = 2{,}5$; vgl. Fig. 6.

4. Die Lichtabsorption wässeriger Chromchloridlösungen in Anwesenheit von NH_2-Gruppen: Einer der einfachsten, Aminogruppen enthaltenden organischen Körper, der gleichzeitig zur Bildung von bekannten und wohl definierten Chromkomplexen befähigt ist, ist Äthylendiamin. Zur Herstellung des Komplexes wurden zwei Wege beschritten. Der erste, von P. Pfeiffer angegebene[6]) führt über das Trichlortripyridinchrom, das nach Angaben von demselben Autor[7]) hergestellt wurde. Der zweite, ebenfalls von P. Pfeiffer vorgeschlagene Weg[8]) führt direkt von entwässertem Chromalaun durch Einwirkung von Äthylendiamin zu dem gesuchten Komplex. Diese letztere Herstellungsmethode erwies sich als die einfachere. Auch hier wurde die Reinheit durch quantitative Analyse geprüft. Löst man diese Komplexverbindung in der den bisherigen Versuchen entsprechenden Konzentration an Cr in Wasser, so erhält man eine Lösung, die den aus Fig. 7 ersichtlichen Verlauf der Lichtabsorption zeigt.

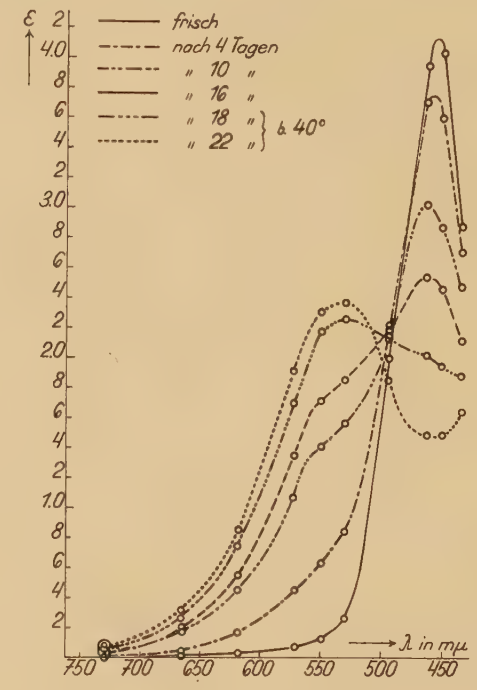


Fig. 7. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Triäthylendiamin-Chromchlorid beim eigenen p_H.

Die Lösung, die am Anfang einen p_H-Wert von 6,5 hat und eine rein gelbe Farbe zeigt, besitzt ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum im Wellenlängenbereich von ca. 460 mμ. Im Laufe der Zeit nimmt die Extinktion des Komplexes langsam ab, wobei sich auch der p_H-Wert ändert, und zwar in der Richtung nach höheren Werten; nach einiger Zeit erhält man eine Absorptionskurve mit einem Maximum bei den längeren Wellen im Gebiet von ca. 550 mμ, wobei die gelbe Farbe in eine weinrote übergeht. Der entsprechende p_H-Wert ist 8,0. Offenbar findet bei diesem Vorgang eine teilweise Verdrängung des Äthylendiamins aus der inneren

[6]) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **24**, 286 (1900); **29**, 113 (1901).
[7]) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **55**, 99 (1907).
[8]) P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 277 (1904).

Sphäre des Komplexes durch OH-Gruppen statt. — Nicht uninteressant scheint, daß die Lichtabsorptionskurve der roten Form des Komplexes mit dem von Chromglykokoll bei $p_H = 5$ gewisse Ähnlichkeit besitzt; auch die neuerdings von Küntzel mit Gelatinehydrolysat erhaltenen Absorptionskurven des Chroms[9]) zeigen eine gewisse Verwandtschaft hierzu.

Bei längerem Altern der Chromäthylendiaminkomplexe tritt eine weitere Veränderung im Sinne der Abnahme der Extinktion ein, wobei auch der p_H-Wert noch weiter langsam anwächst. Dabei wurden keinerlei Trübungen bzw. Flokkungserscheinungen beobachtet.

Läßt man Äthylendiamin (mit HCl neutralisiert) auf Chromchloridlösung in den dem Komplex entsprechenden molaren Verhältnissen (1:3) und der üblichen Cr-Konzentration einwirken, so stellt man auch hier keine Beeinflussung der Absorptionskurve der reinen Chromchloridlösung unter entsprechenden Bedingungen fest (Fig. 8). Während also der Komplex selbst bei höheren p_H-Werten eine beträchtliche Stabilität aufweist, führt das Einwirken von Äthylendiamin auf wässerige Chromchloridlösungen bei niederen p_H-Werten zu keinem derartigen Komplex.

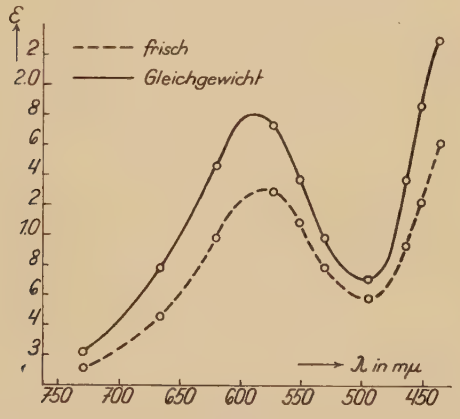


Fig. 8. Lichtabsorptionsmessungen an einer wässerigen Lösung von Chromchlorid und Äthylendiamin bei $p_H = 4{,}8$.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus den geschilderten Versuchsergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

Weder mit Karbonyl- noch mit Iminogruppen werden hinreichend stabile Komplexverbindungen des Chroms erhalten; dies berechtigt zur Annahme, daß auch bei der Einwirkung von Chromsalzen auf Gelatine — soweit man die Reaktion im homogenen System mit den Reaktionen von Kolloiden vergleichen darf — die gefundene Veränderung der Lichtabsorption, d. h. die Erhöhung des Extinktionsmaximums, nicht auf die Wirkung dieser Gruppen zurückgeführt werden kann.

Auch bei den Versuchen mit NH_2-haltigen Verbindungen sind zunächst keine Anhaltspunkte für eine Beeinflussung unter den Bedingungen der Gerbung vorhanden; jedoch ist in diesem Falle die Möglichkeit eher gegeben, da, wie die Versuche gezeigt haben, der präparativ hergestellte Komplex, besonders in Form der Verbindung, der die Absorptionskurve mit dem Maximum im Gebiet längerer Wellen zuzuschreiben ist, — wenn schon gebildet — eine ziemliche Stabilität aufweist. Offen bleibt die Frage, ob bei den Bedingungen der Gerbung von Gelatine die Möglichkeit der Bildung eines solchen Komplexes (vielleicht durch Entstehung lokaler basischer Zentren des kolloiden Systems) besteht. Die Versuche im homogenen System sprechen jedenfalls dagegen. Auch aus den Versuchen, die A. Küntzel und C. Riess mit dem veresterten Glykokoll ausgeführt haben[10]), kann geschlossen werden, daß die NH_2-Gruppe für sich allein bei $p_H = 3{,}2$ zu keinen stabilen Komplexen mit Chrom in nennenswerten Mengen führen kann.

Aus diesen Versuchen müßte man schließen, daß für die gefundene Änderung der Lichtabsorption von Chromverbindungen bei ihrer Einwirkung auf Gelatine entweder nur die Karboxylgruppen verantwortlich zu machen sind[11]) oder aber, daß wir es im Falle der Gerbung mit spezifisch kolloidchemischen Erscheinungen zu tun haben, die man nicht ohne weiteres mit den Vorgängen an kristalloiden Systemen vergleichen darf. Hierbei sei nochmals darauf hingewiesen, daß schon das vorsichtige Basischmachen von Chromverbindungen zu einer wesentlichen Extinktionserhöhung führt (vgl. Fig. 1). Berücksichtigt man noch, daß in Anwesenheit von Gelatine die Chromverbindungen beim Basischwerden andere Aggregationsstufen erreichen und daß bei der Anlagerung dieser hochbasischen Chromkomplexe die benachbarten polaren Gruppen die Extinktion ganz anders beeinflussen können, als es im Falle homogener Lösungen ist, da hierbei wegen der geringen Beweglichkeit der Komponenten keine unbehinderte Dissoziation vor sich gehen kann[12]), so kann die gefundene

[9]) Küntzel und Dröscher, Collegium **1940**, 111 und 112.

[10]) Küntzel und Riess, Collegium **1936**, 147.

[11]) Vgl. hierzu u. a. die Beobachtungen von A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 148, Fig. 8.

[12]) Außerdem müssen dabei auch die durch das Donnan-Gleichgewicht erzwungenen Vorgänge berücksichtigt werden.

Änderung der Lichtabsorption von Chromverbindungen beim Gerben der Gelatine auch durch solche, kolloiden Systemen eigene Beeinflussungen bewirkt werden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden einige Modellversuche mit Chromchloridlösungen unter Zusatz einfacher, polare Gruppen enthaltender Verbindungen ausgeführt. Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen waren Azeton, Harnstoff, Dimethylamin und Äthylendiamin. Weder Azeton noch Dimethylamin beeinflussen unter den gewählten Bedingungen die Lichtabsorption des Cr-III. Harnstoff und Äthylendiamin vermögen wohl unter besonders gewählten Bedingungen mehr oder weniger stabile Komplexe zu bilden, bei den Bedingungen der Gerbung werden jedoch auch mit diesen Stoffen keine Komplexe erhalten.

2. Es scheint, daß die Gruppen der Peptidbindungen zu der beobachteten Veränderung der Lichtabsorptionskurve beim Gerben von Gelatine — zum mindesten im Sinne von Komplexbildungen — keinen Beitrag leisten.

3. Wohl vermag Äthylendiamin wesentlich stabilere Komplexe zu bilden, jedoch kann die NH_2-Gruppe für sich allein (unter den bei der Gerbung gegebenen Bedingungen) nicht an der Komplexbildung teilnehmen.

Offen bleibt noch die Frage, wie sich die gleichzeitige Anwesenheit der untersuchten Gruppen auf die Lichtabsorption von Cr-III unter den Bedingungen der Gerbung auswirkt[13]).

[13]) Vgl. die folgende Abhandlung.

Aus dem Institut für Textil- und Gerbereichemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Lichtabsorptionsmessungen an Chromsalzlösungen in Gegenwart von einigen polaren bzw. ionogenen Gruppen.

(Zur Theorie der mineralischen Gerbung.)

Von E. Elöd, Th. Schachowskoy und Th. de Chezaulx Meyer (z. Z. Heidelberg).

(Eingegangen am 22. Januar 1941)

In der vorhergehenden Arbeit (1) haben wir gezeigt, daß weder Imino- noch Karbonylgruppen in den gewählten Modellsubstanzen die Lichtabsorption von Chromverbindungen derart beeinflussen können, daß man damit die bei der Gerbung von Gelatine gefundenen Ergebnisse erklären kann. Auch die NH_2-Gruppe kann allein keine ausreichenden Wirkungen mit sich bringen[1]).

Um die aufgeworfenen Fragen näher zu klären, mußten daher weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Zunächst haben wir die Einwirkung von Chrom-III-Verbindungen auf Gelatine bzw. ihre Abbauprodukte zu betrachten.

Aus den Messungen der Lichtabsorption an Chrom-Gelatine-Systemen unter verschiedenen Bedingungen geht sowohl aus den Versuchen von E. Elöd und Th. Schachowskoy (2) wie aus denen von A. Küntzel und C. Riess bzw. Dröscher (3) eindeutig hervor, daß mit der Reaktion eine erhebliche Erhöhung des Maximums der Lichtabsorption von Cr-III verbunden ist, jedoch findet dabei praktisch keine Verschiebung der Absorptionsbande statt. Im Gegensatz hierzu wurde eine deutliche Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums der Cr-III-Verbindungen wahrgenommen, wenn statt Gelatine Glykokoll unter vergleichbaren Bedingungen zu den Lösungen der Cr-Verbindungen zugesetzt wurde. Trotz dieser Verschiedenheit der Lichtabsorptionskurven der beiden genannten Systeme nehmen A. Küntzel und C. Riess bzw. A. Küntzel und Dröscher (loc. cit.) an, daß in beiden Fällen die Reaktionen prinzipiell gleicher Art seien. Die Autoren vertreten den Standpunkt, daß die Unterschiede in beiden Fällen darauf zurückzuführen seien, daß beim Glykokoll ausreichende Mengen an komplexbildenden Gruppen vorhanden sind, während man bei der Gelatine eine wesentlich höhere Konzentration an Eiweißsubstanz wählen muß, um eine dem Glykokoll entsprechende Absorptionskurve zu bekommen. Aus diesem Grunde haben A. Küntzel und Dröscher versucht, die Konzentrationsverhältnisse von Chrom zu Proteinsubstanz zu variieren, in der Hoffnung, bei genügend hohem Eiweißgehalt die erwartete Angleichung der Lichtabsorptionskurve an die des Chrom-Glykokolls zu erhalten, vgl. die Fig. 1 und 2 (von Küntzel und Dröscher). Es hat sich jedoch gezeigt, wie aus den hier wiedergegebenen Absorptionskurven ersichtlich sein dürfte, daß die steigenden Konzentrationen an Gelatine wohl eine merkliche Erhöhung des

[1]) Den Einfluß der OH-Gruppen des Oxyprolins wollen wir später untersuchen.

Absorptionsmaximums mit sich bringen, jedoch konnte auch bei diesen Versuchen keine Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums in dem von den Autoren erwarteten Sinne beobachtet werden. Vergleicht man die beiden wiedergegebenen Scharen der Absorptionskurven, so sieht man, daß beim Glykokoll schon bei einem Verhältnis von Stickstoff zu Chrom wie 12 zu 1 eine deutliche Verschiebung des Maximums auftritt,

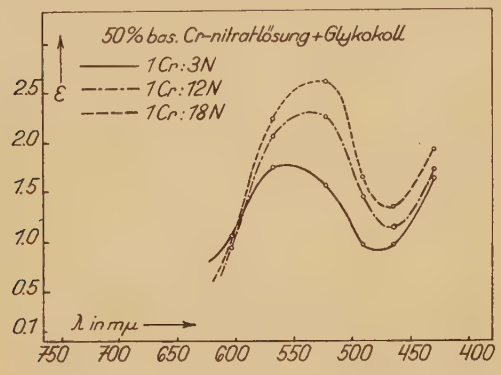


Fig. 1

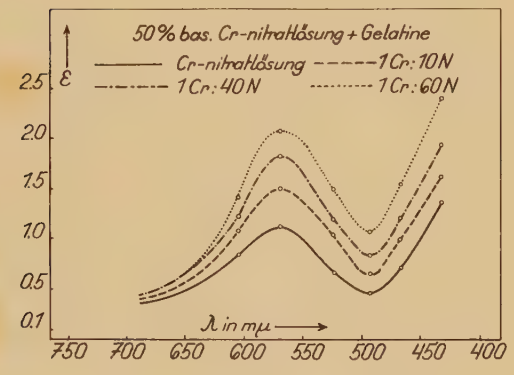


Fig. 2

während bei der Gelatine auch bei einem Verhältnis von Stickstoff zu Chrom wie 60 zu 1 eine derartige Verschiebung nicht vorliegt. Weiterhin haben die Autoren versucht, die Gelatine auf verschiedene Weise abzubauen und die erhaltenen Abbauprodukte nach dem Vermischen mit Chromlösungen optisch zu untersuchen. Sie konnten dabei feststellen, daß mit steigendem Abbaugrad der Gelatine die Lichtabsorptionskurven der mit solchen Abbauprodukten versetzten Chromlösungen sich sukzessive den bei Chrom—Glykokoll-Systemen erhaltenen Absorptionskurven nähern. Aus diesen Befunden nahmen die Autoren an, daß die Reaktion Chrom—Gelatine bzw. auch Chrom—Kollagen, im Prinzip der Reaktionsweise von Chrom—Glykokoll entspräche.

Rein theoretisch betrachtet sind die letzteren Befunde mit Abbauprodukten von Gelatine an und für sich zu erwarten gewesen, denn es kann wohl nicht daran gezweifelt werden, daß sowohl bei der Behandlung von wässerigen Gelatinelösungen im Autoklaven bei 150°, wie auch beim Erwärmen der letzteren mit Säuren oder dergleichen als Spaltprodukte Glykokoll und andere Aminosäuren entstehen. Daß dann das durch diesen Abbau gebildete Glykokoll in gleicher Weise mit Chrom reagiert wie bei einem rein präparativ hergestellten Komplex, dürfte wohl nahe liegen. Es scheint auch nicht erstaunlich, daß bei wachsendem Abbau bzw. wachsender Hydrolyse von Gelatine die Lichtabsorptionskurven solcher Systeme immer mehr und mehr der Lichtabsorptionskurve von Chrom—Glykokoll entsprechen, da durch den steigenden Abbau auch die Mengen an Glykokoll bzw. glykokollartigen Abbauprodukten zunehmen müssen.

Es muß demnach geprüft werden, welche Bestandteile der abgebauten Gelatine die beobachtete Verschiebung der Lichtabsorptionsbande des Chroms hervorrufen. Zu diesem Zwecke wurden folgende Versuche ausgeführt.

Eine 10proz. Gelatinelösung wurde $3^1/_2$ Stunden bei 150° im Autoklaven erhitzt. Das so erhaltene Abbauprodukt wurde dann mehrere Tage dialysiert, wobei auch die Außenflüssigkeit gesammelt wurde. Darauf wurden sowohl der Membraninhalt wie auch die diffusiblen Bestandteile im Vakuum bei 30° auf die ungefähre Konzentration des Ausgangsproduktes eingedampft. Die so erhaltenen Lösungen wurden auf ihren Stickstoffgehalt analysiert, mit Chrommengen im Verhältnis N : Cr = 30 : 1 versetzt, die Lösung kurz erhitzt, und der p_H-Wert auf 4,8 eingestellt. Die Mischungen wurden mit dem Pulfrich'schen

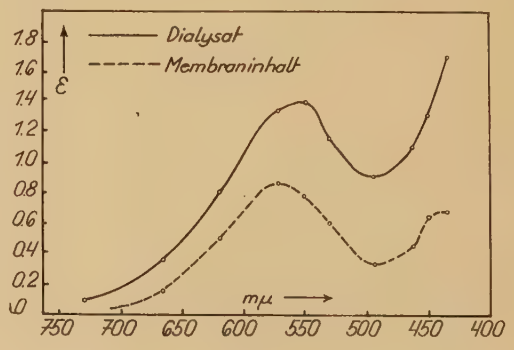


Fig. 3

Stufenphotometer der Firma Zeiss auf ihre Lichtabsorption untersucht. Fig. 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Wie man aus diesen Messungen entnehmen kann, zeigt die Lichtabsorptionskurve des Systems mit dem nichtdiffusiblen Anteil der abgebauten Gelatine, was die Lage des Maximums anbetrifft, denselben Verlauf, wie er bei den normalen Gelatinen gefunden wurde, d. h. ohne merkliche Verschiebung des Maximums. Im Gegensatz hierzu erwies sich das Maximum der Lichtabsorption des Systems der diffusiblen Bestandteile der abgebauten Gelatine + Cr-III als deutlich verschoben in der Richtung der kürzeren Wellenlängen und zeigte eine intensivere Farbe.

Durch diese Versuche konnte auch experimentell gezeigt werden, daß die Verschiebungen der Lichtabsorptionsbande des Cr-III nicht durch die Reaktion des letzteren mit Gelatine selbst hervorgerufen worden sind, sondern durch die Anwesenheit von abgebauten, diffusiblen Bestandteilen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß wenn schon weitgehend desaggregierte, von niedermolekularen Produkten gereinigte Gelatine eine wesentlich andere Bindungsart mit den Chromverbindungen aufweist als dies beim Glykokoll der Fall ist, die dem Glykokoll analoge Reaktionsweise zwischen Chrom und Kollagen noch weniger erwartet werden kann.

Daß die Reaktion zwischen Chrom und Gelatine einerseits bzw. Chrom und Glykokoll andererseits nicht zu den gleichen Produkten führt, wird auch von A. Küntzel selbst angedeutet (4). Es wird vom Autor darauf hingewiesen, daß die nicht abgebaute Gelatine unter keinen Umständen dieselbe Verschiebung der Lichtabsorption von Cr—III-Verbindungen hervorruft, wie dies beim Glykokoll der Fall ist. Auch dann nicht, wenn Gelatine in einem sehr großen Überschuß verwendet wird, wie es z. B. der Fall ist, wenn man die Chromverbindungen in die Gelatinegele hineindiffundieren läßt. Der Autor erklärt hierzu: „Es gibt für diese bemerkenswerte Tatsache nur eine Erklärung: In der Gelatine sind die komplexbildenden Gruppen gittermäßig fixiert und liegen so vereinzelt, daß ein Chromatom immer nur ein Gruppenpaar in seine koordinative Sphäre aufnehmen kann. Der Komplex des an die Hautsubstanz gebundenen Chromatoms ist also ein gemischter Komplex von der Art wie man es in der Chromchemie häufig findet .....". U. E. ist dies nicht die einzig mögliche Deutung. Vielmehr kann man mit gleicher Berechtigung annehmen, daß die glykokollartige Wechselwirkung zwischen Kollagen und Chrom aus vorliegenden Versuchen nicht ohne weiteres als gesichert angesehen werden kann, und daß man für die aufgefundene Änderung der Lichtabsorption des Chrom—Gelatine-Systems unter Bedingungen der Gerbung nach anderen Ursachen suchen muß.

Nach allen hier erwähnten Befunden erhebt sich immer noch die unbeantwortete Frage, durch welche Gruppen der Proteinsubstanz bzw. durch welche Veränderungen der reagierenden Komponenten die bei der Einwirkung von Chromverbindungen auf Gelatine beobachtete Erhöhung des Lichtabsorptionsmaximums verursacht wird.

A. Die Beeinflussung der Lichtabsorption durch Karboxylgruppen.

Daß die Karbonsäuren eine mehr oder weniger große Neigung zur Komplexbildung mit Chrom aufweisen, ist wohl bekannt. Es entsteht die Frage, ob die bei der Gerbung von Gelatine mit Chromverbindungen beobachtete Lichtabsorption auf einen derartigen komplexen Einbau zurückgeführt werden könnte. Diese Fragen haben schon Küntzel und Riess (5) qualitativ geprüft und bejaht[2]). Da jedoch die Verände-

[2]) In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß A. Küntzel und C. Riess ihrerseits bei den Modellversuchen (Chromnitrat—Essigsäure + NaOH) mit folgenden Konzentrationsverhältnissen gearbeitet haben: Die Chromlösungen waren 0,05proz. und das Verhältnis von Chrom zu Karboxyl betrug 1:10. Dabei ergab sich die Extinktion im Maximum der Lichtabsorption zu 0,25. Die entsprechenden Absorptionskurven von Chromchlorid—Gelatinegemisch bezogen sich auf ein System, das 6 Proz. Gelatine und 0,05 Proz. Chrom enthält (5). Demnach sind in dieser Lösung in 100 ccm $^1/_{500}$ Mol Karboxylgruppen und etwa $^1/_{1100}$ Mole Chrom vorhanden, d. h. auf 1 Mol Chrom kommen 2 Mole Karboxylgruppen. Es ist bemerkenswert, daß bei Chromchlorid-Gelatine die Extinktion im Maximum 0,43 erreicht, obwohl hier die Konzentration an Karboxylgruppen nur $^1/_5$ derjenigen im System Chromnitrat - Essigsäure beträgt. Somit kann die gefundene Beeinflussung der Lichtabsorption im System Gelatine—Chromchlorid keinesfalls allein auf die Wirkung der Karboxylgruppen zurückgeführt werden.

Auch aus allen anderen von A. Küntzel und C. Riess (loc. cit. sowie Kolloid-Zeitschrift **91**, 166, 1940) ausgeführten Modellversuchen [vgl. dort die Fig. 4, 6, 7 und 10 (5)] kann man entnehmen, daß die Extinktion im Maximum erheblich geringere Werte aufweist als bei Anwesenheit von Gelatine. Dabei sei betont, daß die Autoren verhältnismäßig hohe Konzentrationen an Glykokoll bzw. Tripeptid verwendet haben (im allgemeinen betrug das Verhältnis von Chrom zu den untersuchten Sub-

rung der Lichtabsorption von Chrom durch Gelatine mehr quantitativen als qualitativen Charakter hat, scheint es angebracht zu sein, die Verhältnisse auch quantitativ zu prüfen. Berücksichtigt man, daß der Anteil an Karboxylgruppen im Kollagen bzw. in Gelatine verhältnismäßig gering ist, — er beträgt etwa ein Drittel der vorhandenen Aminogruppen — so kann man annehmen, daß auf etwa 3000 g Gelatine ein Mol Karboxyl vorhanden ist. Verwendet man z. B. eine 5proz. Gelatinelösung, so enthalten 100 ccm einer solchen Lösung $^1/_{600}$ Mol Karboxylgruppen. Sollten ausschließlich diese Karboxylgruppen für die beachtete Veränderung der Lichtabsorption maßgebend sein, so müßte man erwarten, daß die Anwesenheit von solchen Karboxylgruppen auch in Form z. B. von Essigsäure bzw. Propionsäure in gleicher molarer Konzentration qualitativ und quantitativ zu derselben Absorptionskurve führen würde.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt: Einer 5proz. Gelatinelösung wurde Chrom in Form von Chromnitrat zugesetzt und die Mischung auf $p_H = 4{,}8$ eingestellt. Die absolute Chromkonzentration betrug 0,0866 Proz. Chrom, d. h. die Lösung enthielt in je 100 ccm $^1/_{600}$ Mol Chrom und $^1/_{600}$ Mol Karboxylgruppen. Ferner wurde eine Lösung, die in 100 ccm $^1/_{600}$ Mol Essigsäure und ebenfalls $^1/_{600}$ Mol Chrom enthält, hergestellt. Der p_H-Wert betrug ebenfalls 4,8. Nach dem Einstellen des Gleichgewichts wurden beide Mischungen und ihre Lichtabsorption in üblicher Weise untersucht, vgl. Fig. 4.

Man sieht aus diesen Versuchen (sowie aus der Kurve: Chromnitratlösung allein bei gleicher Chromkonzentration, $p_H = 4{,}8$, im Gleichgewicht), daß die Karboxylgruppen der Essigsäure wohl die Absorptionsbande des Chroms merklich erhöhen, jedoch ist diese Beeinflussung wesentlich geringer als durch Gelatine, obwohl die molare Karboxylkonzentration in beiden Fällen die gleiche war. Man kann hieraus wohl

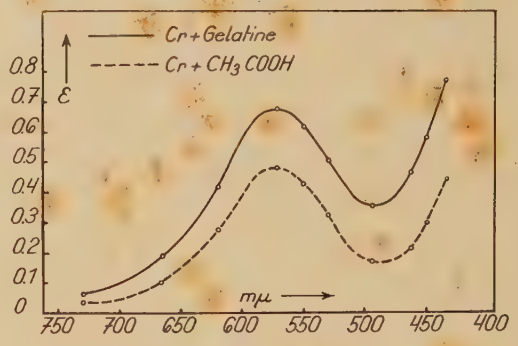


Fig. 4

folgern, daß als Ursache der bei der Gerbung von Gelatine beobachteten Änderung der Lichtabsorption keinesfalls die Karboxylgruppen allein in Frage kommen.

B. Die Beeinflussung der Lichtabsorption von Chromlösungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Amino- und Karboxylgruppen.

Nachdem es sich ergeben hat, daß die Reaktion zwischen gerbenden Chromverbindungen und der Proteinsubstanz weder im Sinne der Entstehung eines inneren Komplexes nach der Art des Kupferglykokolls verläuft, noch durch die Einwirkung der Karboxylgruppen für sich allein hervorgerufen wird, ergibt sich die Notwendigkeit, nach anderen Ursachen zu suchen, die als Erklärung für die beobachtete Erhöhung des Lichtabsorptionsmaximums der Chromverbindungen beim Gerben in Frage kommen könnten.

A. Küntzel (6) hat hervorgehoben, daß eine reine glykokollartige Komplexverbindung zwischen Chrom—Gelatine, wie wir sie in den präparativ hergestellten Salzen vorliegen haben, bei der Wechselwirkung zwischen Chrom und Kollagen gar nicht erwartet werden kann, da aus sterischen Gründen die Karboxyl- und Aminogruppen vereinzelt liegen und höchstens paarweise in die innere Sphäre des Komplexes eingebaut werden können. Der Verfasser geht von der Voraussetzung aus, daß die gerbenden Chromverbindungen sich zwischen zwei Hauptvalenzketten, die seiner Meinung nach durch Karboxyl- und Aminogruppen salzartig verbunden sind, auf folgende Weise einlagern: —COOCr ... NH_2— und so die beiden Ketten vernähen. Diese Art der Einlagerung genügt jedoch nicht, um die

stanzen 1:10), d. h. Systeme untersuchten, in welchen eine wesentlich größere Menge an zur Komplexbildung befähigten Gruppen vorlag, als dies bei den von den Autoren zum Vergleich herangezogenen Chrom—Gelatine-Systemen der Fall war (bei Gelatine wurde als maximale Extinktion etwa 0,43 gefunden, während in allen anderen Fällen diese den Wert von etwa 0,3 nicht überschritten hat). Es ist unverständlich, woher die Verf. zu dem Schluß kommen, daß „die Kurven der Chrom—Glykokoll-Lösung und des Chrom—Gelatinegemisches völlig übereinstimmen", loc. cit., S. 148, letzter Absatz. Hiermit berechtigten schon diese Versuche zu der Behauptung, daß die an Gelatine beobachtete Lichtabsorption der Chromverbindungen durch den von Küntzel angenommenen Einbau der Karboxyl- und Aminogruppen in die Sphäre des Komplexes nicht erklärt werden kann.

Gerbung hervorzurufen, denn zu einer ähnlichen Reaktion ist nach Auffassung des Verfassers auch Kupfer befähigt, ohne daß bei Kupfersalzen eine der Gerbung entsprechende Beeinflussung beobachtet werden konnte. Der Verfasser sagt hierzu (6): „Wenn die Einlagerung des Chroms eine völlig andere Wirkung auf die Haut hat als die des Kupfersalzes, so beruht dies offenbar darauf, daß das unter Komplexbildung sich mit der Hautsubstanz verbundene Chromsalz basisch und daher mehrkernig ist, bzw. im Laufe der Gerbung mehrkernig wird und so eine genügende räumliche Ausdehnung besitzt, um noch an einer, oder mehreren Stellen des Hautmolekülgitters in eine +— Brücke eingebaut werden zu können ...".

Demnach tritt nach A. Küntzel der Gerbungseffekt dann deutlich in Erscheinung, wenn nicht nur eine, sondern zwei oder mehrere Stellen einer Hauptvalenzkette durch ein und dasselbe gerbende Aggregat verknüpft werden. (Auf die Diskussion dieser Frage kommen wir später zurück.) Für die Einlagerung solcher gerbenden Chromaggregate stellt Küntzel (6) folgende schematische Bilder auf (Fig. 5 und 6):

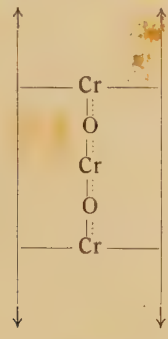


Fig. 5

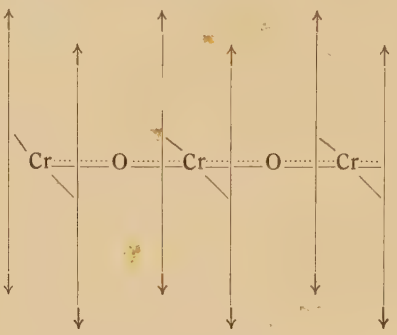


Fig. 6

Um zu entscheiden, ob durch diese schematischen Darstellungen der Gerbungseffekt der Chromverbindungen und vor allem die beobachteten Änderungen der Lichtabsorption bei der Wechselwirkung erklärt werden können, müssen folgende Gesichtspunkte einer etwas eingehenderen Betrachtung unterzogen werden: 1. Führt das Basischmachen der Chromverbindungen zu derartigen kettenförmigen Chromaggregaten, wie sie für die in den schematischen Darstellungen gegebenen Reaktionsweisen erforderlich sind? 2. Welche Dimensionen müssen derartige Chromketten annehmen, um zu einer solchen Verknüpfung von mehreren Stellen der Hauptvalenzkette befähigt zu sein?

Die Aggregation der Chromverbindungen beim Basischmachen.

Bisweilen findet man in der Literatur die Auffassung vertreten, daß die Chromverbindungen beim Basischwerden durch Verolung zu kettenförmigen Molekülen aggregieren, und zwar wird für 66 Proz. basische Chromverbindungen folgendes Aggregationsschema angegeben (7): (Fig. 7). Unter der Annahme, daß die Aggregation der Chromverbindungen tatsächlich nach

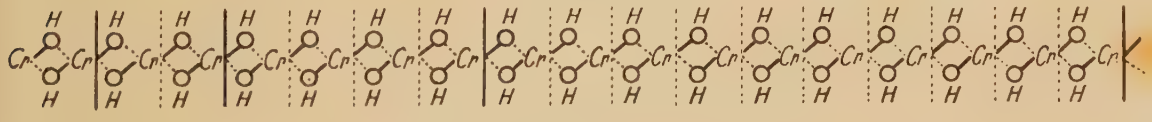


Fig. 7. Verolungsschema (nach D. Balányi).

dem obigen Verolungsschema verläuft, wäre die kettenförmige Anordnung der Chromatome an und für sich wahrscheinlich, wenn die 66 proz. basische Chromverbindung in der Tat einen einheitlichen Basizitätszustand der Chromlösung darstellen würde. Die 66 proz. basischen Chromverbindungen können als bifunktionelle Moleküle (8) angesprochen werden.

Nun weiß man jedoch aus zahllosen Untersuchungen, daß die analytisch ermittelten Basizitäten der Chromverbindungen (auch 66 proz. basische) nur einen Mittelwert darstellen und daß in solchen Lösungen sowohl mehr als auch weniger basische Chromsalze enthalten sind. Die Anwesenheit von Salzen, die basischer als 66 proz. sind (auch in sehr geringen Mengen),

beeinträchtigt jedoch die kettenförmige Anordnung der Aggregate, weil solche Verbindungen mehr als zwei „funktionelle" Gruppen besitzen und Anlaß zu Verzweigungen geben müssen (Fig. 8).

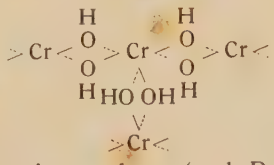


Fig. 8. Verzweigungsschema (nach D. Balányi).

Dies wird wohl auch der Grund dafür sein, warum man in Wirklichkeit bis jetzt noch keine derartigen kettenförmigen Chromaggregate in den basischen Chrombrühen beobachtet hat. Es wäre wünschenswert, diese Frage experimentell noch näher zu prüfen. Einige Messungen physikalisch-chemischer Eigenschaften solcher 66 Proz. und höher basischen Chromverbindungen könnten darüber Aufschluß geben.

Nach allem bis jetzt Bekannten kann man jedoch annehmen, daß die Chromlösungen bei der Aggregation zu keinen ausgesprochen fadenförmigen Gebilden, sondern zu verzweigten Molekülaggregaten führen müssen. Hieraus ergibt sich aber, daß, wenn die Einlagerung der Chromverbindungen in die Kollagensubstanz nach den beiden oben gegebenen Schemata verläuft, diese Art der Einlagerung nur dann möglich ist, wenn die Chrommoleküle unaggregiert diffundieren und erst zwischen den fraglichen Proteinketten zur Entstehung fadenförmiger Gebilde aus sterischen Gründen gezwungen werden, d. h. sie werden, wie A. Küntzel sich ausdrückt, im Laufe der Gerbung mehrkernig. Wenn man also annimmt, daß solche kettenförmigen Chrommoleküle bei der Gerbung entstehen und für die Gerbung von ausschlaggebender Bedeutung sind, und wenn man sich über die minimale Länge solcher Fadenmoleküle, die zur Verknüpfung zweier Stellen einer Proteinkette erforderlich sind, ein Bild machen will, dann erscheint es ratsam, einige neuere Erkenntnisse über die Chemie und über die röntgenographische Struktur der Kollagensubstanz zu beachten.

Nach den Arbeiten von W.T. Astbury (9) sind die einzelnen Kollagenketten folgendermaßen aufgebaut (Fig. 9)[3]). Dabei beträgt die Länge der Einzelketten wahrscheinlich 838 Å und besteht aus 288 Aminosäureresten. Der von den Seitenketten eingenommene Raum beträgt bei den trockenen Fasern 10,4 Å. Der Abstand

[3]) Vgl. hierzu auch K. H. Meyer, Die hochpolymeren Verbindungen (Leipzig 1940).

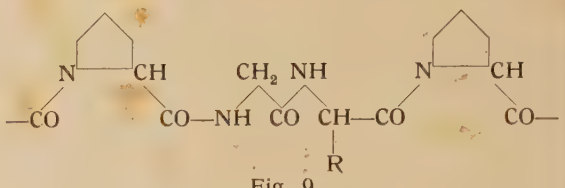


Fig. 9

in der dritten Dimension, zwischen zwei benachbarten Ketten, beträgt etwa 4,4 Å. Der Aufbau des kristallinen Bestandteiles der Kollagensubstanz hat man sich rein schematisch folgendermaßen vorzustellen: Fig. 10. Der Abstand

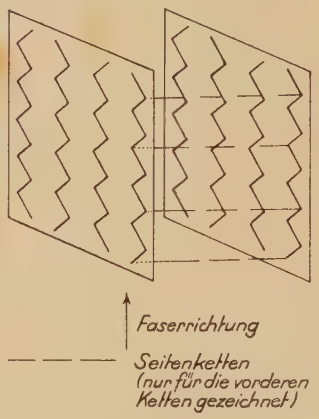


Fig. 10

zwischen zwei Rostebenen entspricht demnach dem von den Seitenketten eingenommenen Raum (10,4 Å), während die Abstände zwischen den zickzackförmig eingezeichneten Ketten dem „backbone" entsprechen würden.

Kehren wir jetzt zu der schon früher wiedergegebenen Darstellung von A. Küntzel (Fig. 5) zurück, so würde es bedeuten, daß die Chromaggregate quasi zwischen beiden oben gezeichneten Rostebenen eingebaut werden und die Roste vernähen. Nun weiß man aus den Untersuchungen von F. Schneider (10), daß im Kollagen und auch in der Gelatine auf etwa 24 Aminosäurereste zwei basiche Gruppen entfallen. Andererseits weiß man, daß in der Kollagensubstanz etwa dreimal soviel Amino- wie Karboxylgruppen vorhanden sind (11). Das würde bedeuten, daß im besten Falle erst nach etwa je 36 Aminosäureresten die Möglichkeit vorhanden wäre, daß die Karboxyl- und Aminosäuregruppen einander gegenüberstehen. Dies gilt aber auch nur dann, wenn 24 bzw. 36 Aminosäurereste eine wirkliche Periode darstellen. Da jedoch nach den Untersuchungen von Astbury die Länge der Kristallite etwa 288 Amino-

säurereste beträgt, so kann man auch annehmen, daß die wirkliche Periode diesen 288 Aminosäureresten entspricht, und daß innerhalb dieser Periode die Verteilung der Amino- und Karboxylgruppen eine rein statistische ist, so daß die Treffwahrscheinlichkeit der beiden Gruppen wesentlich geringer sein müßte.

Findet also eine nach Fig. 5 angenommene Verknüpfung statt, d. h. werden mindestens zwei Stellen der Hauptvalenzkette durch ein und dasselbe Chromaggregat verknüpft, so muß ein solches Chromaggregat eine Länge von mindestens 36 Aminosäureresten umspannen. Nach den Untersuchungen von Astbury beträgt die Länge der Aminosäurereste 2,9 Å, d. h. daraus errechnet sich der Abstand von 36 Aminosäureresten zu 104,4 Å; solche Längen müßten also die Ketten der Chromaggregate annehmen, um nur zwei Stellen ein- und desselben Polypeptids zu verknüpfen.

Berücksichtigt man, daß nach dem angegebenen Schema (von A. Küntzel, Fig. 5) die Chromatome durch Sauerstoffatome miteinander verknüpft werden, so benötigt man zur Bildung eines solchen Fadenmoleküls mindestens 30 Chromatome (vgl. Fig. 11). Nimmt man dieses

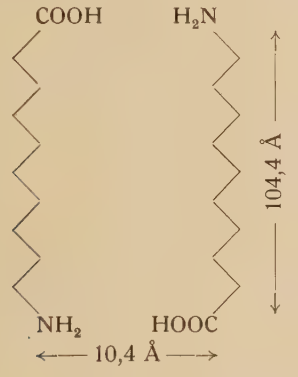


Fig. 11

Reaktionsschema an, so braucht man für eine vollständige Absättigung der Amino- und Karboxylgruppen auf etwa 3000 g Kollagensubstanz 780 g Chrom, d. h. etwa 26 Proz. Da jedoch beim Gerben im allgemeinen schon bei der Einlagerung 2—4 Proz. Chrom eine Kochbeständigkeit erzielt werden kann, würde dies bedeuten, daß nur ein Dreizehntel bis ein Sechstel der verfügbaren Ketten bzw. Amino- und Karboxylgruppen beim technischen Gerben abgesättigt werden. Von den 30 Chromatomen reagieren mit je einer Amino- und Karboxylgruppe nur zwei quasi glykokollartig, während die anderen auf keinen für eine derartige Komplexbildung befähigten Partner treffen. Ist nun die beobachtete Änderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen bei ihrer Einwirkung auf Gelatine durch diese beschriebene Bindung des Chroms mit den Amino- und Karboxylgruppen bedingt, so müßte man erwarten, daß in der beobachteten Absorptionskurve nur $^1/_{15}$ der vorhandenen Chromatome eine der Glykokollbindung entsprechende Lichtabsorption hervorruft, während die übrigen $^{14}/_{15}$ der vorhandenen Chromatome eine den aggregierten basischen Chromverbindungen entsprechende Lichtabsorption zeigen müßten. Würde man also eine Chromsalzlösung mit Glykokoll versetzen, und zwar derart, daß nur $^1/_{15}$ der vorhandenen Chromatome mit demselben reagieren können und eine solche Mischung mit einer unter gleichen Bedingungen und entsprechende Chrommengen enthaltenden Gelatinelösung vergleichen, so müßte man folgendes erwarten: Die Lichtabsorptionskurve der so aufgebauten Modellsysteme müßte qualitativ und quantitativ dieselbe Absorptionskurve zeigen, falls die Änderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen in Gelatine durch die vorausgesetzten Reaktionsschemata verursacht werden sollte. Dabei wurde der günstigste Fall angenommen, nämlich daß alle bei der Reaktion in Gelatine beteiligten Chromatome nach der oben angegebenen kettenförmigen Reaktionsweise aggregieren.

Es wurden folgende Versuche ausgeführt: Eine $^1/_{600}$ Mol Chrom in 100 ccm enthaltende Lösung wurde hergestellt und mit nur soviel Glykokoll versetzt, daß $^1/_{15}$ der vorhandenen Chromatome durch Glykokoll abgesättigt werden könnten. Der p_H-Wert der Lösung betrug 3,2, wurde auf $p_H = 4{,}8$ gebracht und gehalten. Zur Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichtes wurde kurz aufgekocht. Nach der erfolgten Einstellung des Gleichgewichts, die man optisch verfolgte, wurde in üblicher Weise eine Lichtabsorptionskurve aufgenommen und mit einer gleich viel Chrom enthaltenden und in gleicher Weise hergestellten Gelatinelösung verglichen[4]) (Fig. 12).

Wie man aus der Fig. 12 entnehmen kann, wobei auch diesmal als Vergleich die Lichtabsorptionskurve des Chromnitrats unter gleichen Bedingungen beigegeben wurde, vermögen diese geringen Zusätze von Glykokoll die Lichtabsorptionskurve von Chromnitrat nicht wesentlich zu beeinflussen. Es findet wohl eine gering-

[4]) Um eine frühzeitige Erstarrung zu vermeiden, wurde bei der Gelatine mit der halben Konzentration, dafür aber mit der doppelten Schichtdicke gearbeitet.

fügige Absorptionszunahme und Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen statt, jedoch kann diese Veränderung nicht mit der durch die Gelatine bewirkten verglichen werden.

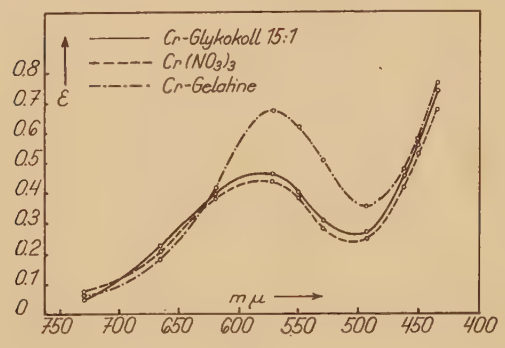


Fig. 12

Aus diesem Modellversuch scheint ziemlich deutlich hervorzugehen, daß die in der Fig. 5 von A. Küntzel angedeutete Reaktionsart von Chrom mit Polypeptidketten der Kollagensubstanz, wenn sie auch in Wirklichkeit stattfinden würde, die bei der Einwirkung der Chromverbindungen auf Gelatine beobachteten Änderungen der Lichtabsorption des Systems nicht erschöpfend erklären kann und auf anderen Ursachen beruhen muß.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man sich die Reaktion zwischen Chrom und Kollagensubstanz nicht nach Fig. 5, sondern nach Fig. 6 vorstellt. Während im ersteren Falle die Ketten der gerbenden Chromverbindungen parallel zu den Polypeptidketten gelagert gedacht werden müssen, so daß ein solches Chromaggregat zwei verschiedenen Rosten angehörige Polypeptide verbindet bzw. vernäht, lagert sich das aggregierte Kettenmolekül des Chroms im zweiten von A. Küntzel angenommenen Fall senkrecht zu den Hauptvalenzketten der Eiweißsubstanz und vernäht so gleichzeitig mehrere Ketten, die paarweise verschiedenen Rosten angehören müssen. Auch in diesem Falle ist der Abstand zwischen zwei Polypeptidketten, die für die Bindung mit Chrom die Amino- und Karboxylgruppen der Seitenketten liefern, 10,4 Å. Der Abstand der Ketten jedoch, die einem und demselben Rost angehören, beträgt 4,4 Å[5]). Demnach müßte ein Chromaggregat, um den Abstand zwischen zwei solchen benachbarten Ketten ein und desselben Rostes zu überbrücken und so zwei gegenüberliegende Rostebenen zu verketten, einen Zwischenraum von 4,4 Å umspannen. Da A. Küntzel auch bei diesem Reaktionsschema sich die Chromatome durch je ein Sauerstoffatom verbunden denkt, so können solche Chromaggregate nur dann die Ketten der gegenüberliegenden Roste vernähen, wenn auch der —Cr—O—Cr- Abstand 4,4 Å beträgt. Nehmen wir an, daß diese Voraussetzung zutrifft, dann ist bei diesem Reaktionsschema jedem Chromatom die Möglichkeit gegeben, mit je einer Karboxyl- und Aminogruppe zu reagieren. Dabei wollen wir an dieser Stelle davon absehen, daß rein sterisch betrachtet, eine derartige Wechselwirkung auf gewisse Schwierigkeiten stößt.

Hat man z. B. eine 5proz. Gelatinelösung, so benötigt man, um jede Karboxyl- und Aminogruppe paarweise abzusättigen, $^1/_{600}$ Mol Chrom pro 100 ccm. Um alle Amino- und Karboxylgruppen auf diese Weise mit Chrom abzusättigen, würde man auf 3000 g Kollagensubstanz 52 g Chrom, d. h. 1,7 Proz. Chrom benötigen. Man sollte demnach erwarten, — wenn diese beschriebene Wechselwirkung von Chrom mit der Proteinsubstanz für die experimentell ermittelte Änderung der Lichtabsorption von Chromsalzen in Gelatine maßgebend wäre, — daß dann auch ein entsprechend modellmäßig aufgebautes System unter den bei der Reaktion mit Gelatine vergleichbaren Bedingungen eine Lichtabsorptionskurve ergeben würde, die in allen Beziehungen der bei den Gerbungsversuchen ermittelten entsprechen würde. Zur Klärung dieser Frage haben wir folgenden Versuch ausgeführt: Zu einer $^1/_{600}$ Mol Cr in 100 ccm enthaltenden Lösung wurde $^1/_{600}$ Mol Glykokoll zugesetzt, d. h. soviel, daß gerade alle Chromatome durch je eine Amino- und Karboxylgruppe abgesättigt werden können. Die Lösung wurde auf $p_H = 4{,}8$ gebracht, gehalten und das Einstellen des Gleichgewichtes messend verfolgt. Vergleicht man die Lichtabsorptionskurve eines so aufgebauten, sich im Gleichgewicht befindenden Modellsystems mit der Lichtabsorptionskurve einer Chrom—Gelatinelösung unter vergleichbaren Bedingungen, so ergibt sich folgendes: Fig. 13. Es findet wohl eine geringe Erhöhung und eine merkliche Verschiebung des Lichtabsorptionsmaximums gegenüber einer reinen, gleichkonzentrierten, auf dieselbe Weise auf denselben p_H-Wert eingestellten und im Gleichgewicht sich befindenden Chromnitratlösung statt. Es kann aber auch in diesem Falle die ermittelte Veränderung der Licht-

[5]) Eigentlich ist dieser Abstand nach Astbury nur als Mittelwert anzusprechen, da zufolge der zickzackförmigen Struktur der Hauptvalenzketten die Entfernungen der Gruppen (COOH—, NH_2—) größer bzw. kleiner als 4,4 Å sein müssen.

absorption, was die Erhöhung des Maximums anbetrifft, mit der bei der Gerbung der Gelatine gefundenen nicht verglichen werden. Es ist wohl berechtigt, aus diesem Modellversuch zu schließen, daß auch dann, wenn man annimmt, daß jede im Kollagen verfügbare Karboxylgruppe und mit ihr korrespondierende Aminogruppe mit Chrom zur Reaktion gelangen könnte, die dadurch bewirkte Veränderung der Lichtabsorption viel zu gering ist, um für sich allein den bei der Gelatine gefundenen Effekt zu erklären.

Es wurde eine Lösung hergestellt, die $^1/_{600}$ Mol Propionsäure, $^1/_{200}$ Mol Äthylamin (d. h. das Verhältnis Karboxyl : Amino betrug 1 : 3) und $^1/_{600}$ Mol Chrom in 100 ccm enthielt. Der p_H-Wert betrug wie bei den übrigen Versuchen 4,8. Die Messungen der Lichtabsorption wurden wie üblich vorgenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Fig. 14 aufgeführt. Wie man sieht, kann man auch in diesem Falle die geringfügige Beeinflussung der Lichtabsorption des Chroms, wie auch bei den früher diskutierten Modellversuchen,

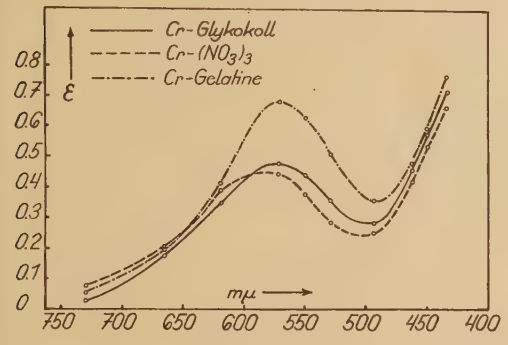


Fig. 13

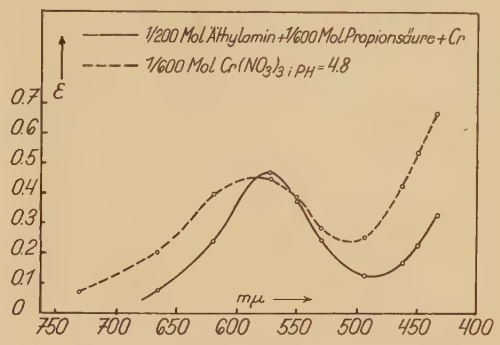


Fig. 14

Die bei den eben diskutierten Versuchen für die Änderung der Lichtabsorption des Chroms in Frage kommenden Amino- und Karboxylgruppen gehörten ein und demselben Molekül an. Man könnte jedoch annehmen, daß dies nicht unbedingt der Fall sein müßte, da ja im Kollagen bzw. in der Gelatine die für die Reaktion in Frage kommenden Amino- und Karboxylgruppen wohl unter Umständen, vor allem in den kristallinen Bestandteilen der Kollagensubstanz, salzartig miteinander verbunden sein können, jedoch verschiedenen Molekülen, d. h. verschiedenen Hauptvalenzketten angehören. Außerdem ist im Kollagen bzw. in der Gelatine das Verhältnis Karboxyl- zur Aminogruppe, wie erwähnt, etwa 1:3, so daß bei der Reaktion die Chromatome bzw. Chromaggregate sich dreimal so oft mit Aminogruppen wie mit Karboxylgruppen treffen können.

Es geht zwar schon aus früheren Versuchen hervor (12), daß die Anwesenheit von Aminogruppen allein die Lichtabsorption von Chrom nicht zu beeinflussen vermag. Immerhin könnte man annehmen, daß die Verhältnisse bei gleichzeitiger Anwesenheit von Karboxylgruppen anders liegen. Es erschien daher angebracht, die Modellversuche auch auf solche Systeme auszudehnen, in welchen die Amino- bzw. Karboxylgruppen verschiedenen Molekülen angehören.

zur Erklärung der Verhältnisse beim Gerben von Gelatine mit Chrom nicht heranziehen.

Betrachtet man zusammenfassend alle hier erwähnten und diskutierten Gesichtspunkte und die aus den Modellversuchen resultierenden Folgerungen, so ergibt sich nachstehendes: Während alle bisher ausgeführten Untersuchungen über die Veränderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen durch Gelatine und durch andere in Frage kommende Modellsubstanzen rein qualitativer Natur waren, d. h. bewußt nur das Ziel verfolgten, festzustellen, ob die Art der beobachteten Veränderungen auf diese oder jene Reaktionsmöglichkeit schließen läßt, haben wir uns bei den vorliegenden Versuchen bemüht, die zur Reaktion gebrachten Modellsysteme so zu wählen und zu gestalten, daß die für die Wechselwirkung in Frage kommenden, zur Komplexbildung befähigten Reaktionspartner des Chroms auch quantitativ in den bei der Einwirkung des letzteren auf Gelatine entsprechenden Mengen vorlagen. Schon aus früheren, rein qualitativen Untersuchungen über die Änderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen durch verschiedene Zusätze haben Elöd und Schachowskoy den Schluß gezogen, daß die bei der Gelatine beobachteten Änderungen der Lichtabsorption der Chromverbindungen weder durch

eine rein glykokollartige Bindung noch durch irgendwelche rein komplexartige Wechselwirkungen der Karboxyl- und Aminogruppen der Proteinsubstanz mit Chrom erklärt werden können. Diese Auffassung wurde wiederholt bestritten, ohne daß jedoch für die rein komplexartige Wechselwirkung irgendwelche stichhaltigen experimentellen Tatsachen vorlagen. Man hat offenbar nicht berücksichtigt, daß wenn man die beobachtete Änderung der Lichtabsorption der Gelatine auf eine derartige Komplexbildung des Chroms mit Karboxyl- und Aminogruppen zurückführen will, man auch die Frage nach der Anzahl solcher komplexbildenden Gruppen in der Kollagensubstanz nicht übersehen oder vernachlässigen darf. Die oben geschilderten Modellversuche haben wohl eindeutig gezeigt, daß, wenn solche komplexartige Bindungen zwischen Chrom und den Amino- sowie Karboxylgruppen der Kollagensubstanz auch in der Tat vorkommen würden, die durch diese Wechselwirkung verursachte Veränderung der Lichtabsorption auch unter der Annahme, daß alle in Frage kommenden Gruppen für die Reaktion zugänglich sind und tatsächlich mit Chrom reagieren, dermaßen gering ist, daß sie mehr oder weniger innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit oder nicht wesentlich darüber liegt.

Demnach bleibt die Frage nach wie vor offen, durch welche Vorgänge bzw. Wechselwirkungen die bei der Einwirkung von Chrom auf Gelatine beobachtete und zweifelsohne erhebliche Beeinflussung der Lichtabsorption der Chromverbindungen verursacht werden kann. Man könnte einwenden, daß die eben beschriebenen Befunde mit der eigentlichen Gerbung nichts zu tun haben und unter Umständen als nebensächlich anzusehen waren. Es ist jedoch auffallend, daß die stärkste Veränderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen in Gelatine unter denjenigen Bedingungen beobachtet wird, die auch für die Gerbung sich als die günstigsten gezeigt haben. Demnach müßte dies in einem ursächlichen Zusammenhang mit der Gerbung selbst stehen.

Die Sache liegt offenbar so, daß wir im Falle der Gerbung vielleicht nicht die einzelnen polaren Gruppen der Kollagensubstanz und vielleicht auch nicht die einzelnen Reaktionszentren der Chromaggregate verantwortlich zu machen haben, sondern den ganzen Vorgang als eine Art Grenzflächenreaktion, unter Umständen durch Grenzflächenpolarisation verursachten Vorgang zu betrachten haben, wobei Teilchengrößen und geometrische Formen eine Rolle spielen (13). Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Modellversuche mit niedermolekularen und nur diese oder jene Gruppe enthaltenden Substanzen zu keiner den Reaktionen von Chrom mit Gelatine entsprechenden Wechselwirkung führen können, weil man in diesen Fällen wirklich mit Reaktionen zu tun hat, die zu den Komplexverbindungen bzw. den komplexartigen Verbindungen im klassischen Sinne führen. Bei der Reaktion der gerbenden Verbindungen mit Gelatine bzw. Kollagen liegen dagegen kolloide Systeme vor, wo die aus den homogenen Systemen bekannten Wechselwirkungen gegenüber den kolloiden in den Hintergrund treten. Dies soll nicht bedeuten, daß die einzelnen in der Kollagensubstanz vorhandenen polaren bzw. ionogenen Gruppen für das Zustandekommen der Gerbung keine Rolle spielen, sondern nur, daß erst durch die summarische Wirkung solcher Gruppen die Wechselwirkung hervorgerufen wird und sich dann in der beobachteten Erhöhung der Lichtabsorption offenbart. Es ist aber auch möglich, daß zu dieser Wirkung noch eine spezifische Beschaffenheit der Chromaggregate hinzutritt, die darin besteht, daß in Anwesenheit von Gelatine bzw. Kollagensubstanz die Chromverbindungen eine ganz andere Dispersität und Gestalt annehmen als in den p_H-gleichen wässerigen Lösungen. Gerade dieser Dispersitätsgrad und der sterische Aufbau der Chromverbindungen könnten für die Gerbungsreaktion besonders günstig sein. K. Hishiyama (14) kommt bei seinen Untersuchungen zu der Auffassung, daß die Lichtabsorption der Chromsalze (Chromnitrat und Chromsulfat) nicht auf den Salzen selbst beruht, sondern auf kleinen Mengen basischer Chromsalze bzw. Chromhydroxyd, die saure Radikale adsorbieren. Die Form der Absorptionskurve hängt daher nach der Auffassung des Verfassers von der kolloiden Natur, wie Größe, Form und elektrischen Ladung der Chromhydroxydteilchen ab.

Aus allen diesen theoretischen Erörterungen scheint hervorzugehen, daß, besonders auf Grund von quantitativen Betrachtungen über die Änderung der Lichtabsorption der Chromverbindungen an verschiedenen Modellsystemen und an Gelatine selbst, man nach wie vor den sich auf rein komplexartige Bindungen stützenden Deutungen der mineralischen Gerbung gegenüber eine abwartende Stellung einnehmen muß, insbesondere dann, wenn man sich bemüht, den Gerbungsvorgang formelmäßig zu deuten. Offenbar kommt man den tatsächlichen Verhältnissen bei der Gerbung wesentlich näher, wenn man sich vorläufig auf die Vorstellung beschränkt, daß die aggregierten oder richtiger gesagt, in der

Kollagensubstanz aggregierenden Chromverbindungen unter geeigneten Bedingungen Größe und Gestalt annehmen können, die für ihre Anlagerung an die Kollagensubstanz günstig sind. Daneben ist für die Wechselwirkung die summarische Wirkung von Kraftzentren, die sowohl von der Kollagensubstanz wie auch von den gerbenden Chromaggregaten ausgehen, maßgebend, während die einzelnen Gruppen, für sich allein betrachtet, für die Reaktion nicht ausreichend sind.

Einlagerung von Chromverbindungen in die Kollagensubstanz.

Bei allen bis jetzt diskutierten Fällen über die Einlagerung der Chromverbindungen in die Kollagensubstanz ist man vom kristallinen Zustand der Proteine ausgegangen und ließ die Wechselwirkungen in diesen kristallinen Bestandteilen vor sich gehen. Dieses Vorgehen ist jedoch nur teilweise berechtigt, denn es ist aus den röntgenographischen Untersuchungen bekannt, daß neben diesen kristallin aufgebauten Bestandteilen der Proteine erhebliche Mengen von amorphen, d. h. ungeordneten Substanzen vorhanden sind. In vielen Fällen überwiegt sogar der amorphe Anteil. Auch beim Kollagen haben wir weit über 50 Proz. der gesamten Substanz als amorph zu betrachten. Während also im kristallinen Anteil wohl die Möglichkeit bestehen kann, daß z. B. Karboxyl- und Aminogruppen nach bestimmten, mehr oder weniger regelmäßigen Perioden sich gegenüberstehen und sich salzartig absättigen, ist dies im amorphen, wesentlich lockerer aufgebauten Teil der Kollagensubstanz durchaus nicht unbedingt der Fall.

Fig. 15

Man stellt sich heute nach Frey-Wyssling (15) den Aufbau der hochpolymeren, faserartigen Substanzen so vor, daß die kristallin gittermäßig aufgebauten Bestandteile der Hochpolymeren durch Verfransungen und Unregelmäßigkeiten im Kettenbau sogenannte Lockerstellen aufweisen, die für die Reaktion und Einlagerungen der Fremdstoffe wesentlich zugänglicher sind als die mehr oder weniger dicht gepackten und in sich abgesättigten Kristallite (Fig. 15). Speziell für Gelatine und Kollagen wurde von O. Gerngroß (16) die Auffassung der Fransenmicellen entwickelt, wobei man sich den Aufbau der Micellen folgendermaßen vorzustellen hat (Fig. 16 und 17).

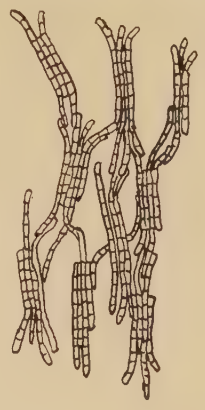


Abb. 16. Gedehnte Gelatine. Orientierte zur Faser zusammengeschlossene Kollagenmicelle (nach O. Gerngroß).

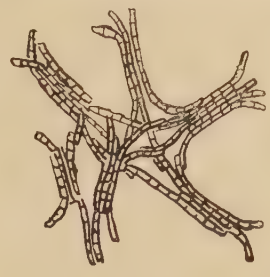


Abb. 17. Ungeordnete Franzenmicelle eines Gelatinegels (nach O. Gerngroß).

Berücksichtigt man diese Tatsachen, so erhebt sich die Frage, ob es überhaupt ratsam ist, die maßgebenden Vorgänge bei der Gerbungsreaktion auf den kristallinen Bestandteil der Kollagensubstanz zu beschränken. Ist es nicht wahrscheinlicher, daß die Reaktion zuerst gerade an den amorphen Fransen bzw. Lockerstellen einsetzt, wo die einzelnen Kettenreste mehr oder weniger wirr durcheinander liegen, gegenseitig nicht abgesättigt sind und auf diese Weise eine gleichzeitige Verknüpfung mehrerer Mizellen ermöglichen?[6])

[6]) E. Elöd und Th. Schachowskoy haben in der zusammenfassenden Abhandlung schon darauf hingewiesen, daß beim Entgerben von Leder etwa 0,2—0,3 Proz. Chrom sich als besonders fest gebunden erwiesen haben. Sie haben die Vermutung aufgestellt, daß diese, offenbar sich in den Verfransungen der Micellaggregate befindenden Chrommengen durch die mehrfache Bindung besonders hartnäckig zurückgehalten werden, wobei sie angenommen haben, daß in den Verfransungsstellen die Konzentration an Karboxyl- und Aminogruppen besonders hoch sein kann. Dieser Auffassung gegenüber wurde eingewendet, daß die endständigen Karboxyl- und Aminogruppen ihrer Zahl nach dermaßen gering sind, daß sie für eine solche Wirkungsweise kaum in Frage kommen. Nimmt man an, daß die Länge der Polypeptidkette im Kollagen 288 Aminosäureresten entspricht, so ergibt sich, daß etwa jede achte Karboxylgruppe und jede 24. basische Gruppe endständig sind. Unter dieser Annahme errechnet sich etwa 0,2 Proz. Cr auf Kollagensubstanz bezogen, die erforderlich sind, um jede Karboxyl- und Aminogruppe gleichzeitig abzusättigen. Diese Mengen stimmen eigentlich mit den experimentell gefundenen, die sich als fest gebunden erwiesen haben, gut überein. Wir wollen jedoch dieser Übereinstimmung keine allzugroße Bedeutung beimessen, weil man einerseits berücksichtigen muß, daß die in den Fransenstellen anwesenden Chromverbindungen aggregiert sein können und man andererseits nicht behaupten kann, daß gerade eine Karboxyl- und eine Aminogruppe mit Chrom in Wechselwirkung treten müssen.

Für die Änderung der Eigenschaften der Kollagensubstanz in dem für die Entstehung des Leders erwünschten Sinne scheint unseres Erachtens die Einlagerung der Gerbstoffe in diesen amorphen Lockerstellen des Kollagens erheblich wichtiger zu sein als in den kristallinen, schon durch die gitterartige Struktur wesentlich beständigeren Anteilen. Es ist durchaus möglich, daß wenn die Gerbung soweit getrieben wird, daß die Chromgerbstoffe in größeren Mengen auch in die innermicellaren Räume gelangen, das Leder unerwünschte Eigenschaften, wie geringe Reißfestigkeit und dergleichen, in erhöhtem Maße zeigt.

Nach dem vorliegenden röntgenographischen Versuchsmaterial ist es jedoch nicht möglich, diese hier aufgeworfenen Fragen eindeutig zu bejahen oder zu verneinen. Eines ist sicher, nämlich, daß man den amorphen Teil der Kollagensubstanz bei der Untersuchung der Gerbung und bei der Aufstellung der Theorien keinesfalls außeracht lassen darf, weil in diesem Bereich die Reaktion zwischen den Gerbstoffen und den Proteinen, zum mindesten zeitlich, zuerst einsetzt (schon weil sie auf Grund ihrer lockeren Struktur besser zugänglich sind). Berücksichtigt man aber dies, so ist man gezwungen, für diese Anteile der Kollagensubstanz auf alle formelmäßige und irgendwelchen regelmäßigen Bindungsarten entsprechende Deutungsweisen zu verzichten.

Aus diesen Überlegungen heraus kann man auch ohne weiteres verstehen, warum sich bei der Entgerbung von Chromleder gezeigt hat, daß die eingelagerten Chromaggregate nicht gleichmäßig fest an der Proteinsubstanz gebunden sind (17). Während bei der Annahme einer einheitlichen Reaktion zwischen den Proteinen und Chromverbindungen dies nicht ohne weiteres verständlich sein dürfte. Aus denselben Gründen erscheint es nicht ohne weiteres verwunderlich, daß chromgegerbte Leder wohl eine Verringerung der Quellung gegenüber der unbehandelten Substanz aufweisen, daß jedoch diese Verminderung der Quellung in den innermicellaren Räumen praktisch nicht beobachtet werden konnte, was aus diesbezüglichen röntgenographischen Untersuchungen hervorzugehen scheint (18). Dies läßt darauf schließen, daß die hauptsächliche Gerbungsreaktion nicht in den kristallinen, sondern in den amorphen Anteilen der Kollagensubstanz und vielleicht auch zwischenmicellar sich abspielt.

Einige allgemeine Bemerkungen zu der mineralischen Gerbung.

Wie schon erwähnt, wurde gelegentlich die Auffassung geäußert, daß für das Zustandekommen der Gerbung durch mineralische Gerbstoffe eine einfache, brückenartige Verknüpfung zweier Ketten durch ein Gerbstoffmolekül nicht ausreichend sei. Es soll vielmehr erforderlich sein, daß die gerbenden Verbindungen außer der Fähigkeit, Amino- und Karboxylgruppen durch Komplexbildung zu verknüpfen, noch in der Lage sind, zusätzlich zu aggregieren und auf diese Weise nach dem Erreichen der erforderlichen Dimensionen andere Stellen der Hauptkette komplexartig ebenfalls zu vernähen. Ein und dasselbe Aggregat muß demnach in der Lage sein, die Peptide an mehreren Stellen zu verknüpfen. Die Aggregationsfähigkeit der basischen Chromverbindungen steht wohl außer Zweifel, doch kann man ohne weiteres nicht einsehen, inwiefern die Verknüpfung der Amino- und Karboxylgruppen, falls sie bei der Einwirkung z. B. von Kupferverbindungen auf Gelatine tatsächlich stattfinden würde, keinen merklichen Gerbungseffekt hervorrufen sollte. Daß Verknüpfungen von ähnlicher Art zu einem merklichen Gerbungseffekt führen können, scheint aus der Einwirkung von Formaldehyd auf Gelatine bzw. Kollagen hervorzugehen. Man denkt sich die Wechselwirkung zwischen Kollagen und Formaldehyd folgendermaßen schematisch dargestellt (19) (Fig. 18). Daß die Formaldehydgerbung durch Polymerisationsprodukte hervorgerufen wird, braucht nicht angenommen zu werden, da diese Gerbung sowohl durch die Einwirkung von dampfförmigem Formalin auf mit Alkohol entwässerte Blöße, wie auch in alkoholischen Lö-

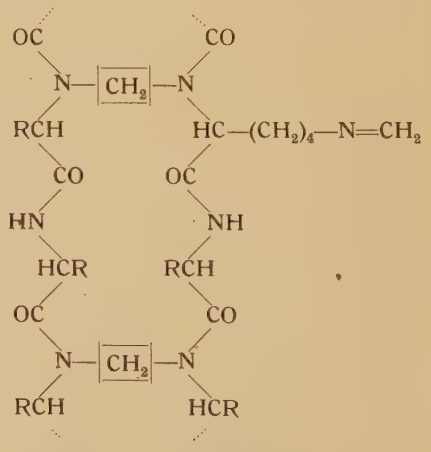


Fig. 18. Schema der Formaldehydgerbung (nach O. Gerngroß).

sungen ausgeführt werden kann. In beiden Fällen liegt Formalin in monomolekularer Form vor (20). Auch kann nicht angenommen werden, daß bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Kollagen unvergleichbar mehr Stellen der Hauptvalenzketten verknüpft werden sollen, als dies bei der Reaktion z. B. mit Kupfersalzen überhaupt möglich wäre. Bekanntlich sind zur Erzielung eines sichtbaren Gerbungseffektes sehr geringe Mengen von Formaldehyd notwendig, auch dann, wenn man das verhältnismäßig niedrige Molekulargewicht von Formaldehyd (30) in Vergleich zu dem des Chroms bzw. Kupfers (52, 65) berücksichtigt. Daraus kann man schließen, daß entweder die Kupfersalze mit den Karboxyl- und Aminogruppen der Kollagensubstanz bzw. der Gelatine keine komplexartigen Vernähungen bilden oder aber daß diese schon erwähnten komplexartigen Vernähungen an und für sich viel zu schwach sind, um für den Gerbungseffekt in Frage zu kommen (obwohl man ja allgemein annimmt, daß Kupfer—Glykokollkomplexe eine erhebliche Beständigkeit aufweisen). Nach diesen Betrachtungen, die den Untersuchungen von A. Küntzel und Dröscher (21) entnommen sind, glauben wir einen weiteren Hinweis dafür zu haben, daß bei der Einwirkung von mineralisch gerbenden Verbindungen auf Kollagen nicht die einzelnen Gruppen der reagierenden Komponenten maßgebend sind, sondern die gesamte Wechselwirkung aller verfügbaren Kraftzentren. Es erscheint uns im vorliegenden Falle für richtig, eine solche Wechselwirkung mit der Bildung von Molekülverbindungen zu vergleichen, da auch dabei alle verfügbaren Kräfte zur Wirkung kommen dürften[7]).

E. Elöd und Th. Schachowskoy (23) haben schon wiederholt darauf hingewiesen, daß bei der Einwirkung von Metallverbindungen auf Gelatine auch ein gewisser Zusammenhang zwischen der Wertigkeit der gerbenden Verbindung und ihrer Gerbwirkung besteht: So weiß man, daß dreiwertiges Eisen und Kobalt, drei- und vierwertiges Mangan und vierwertiges Zinn gerben, während die entsprechenden zweiwertigen Metallverbindungen nicht gerben. Auf die Ursache dieser Erscheinungen sind die Autoren nicht näher eingegangen, jedoch ist es möglich, daß hierfür die von W. Klemm und L. Kludzynski (24) gegebenen Erklärungen Anwendung finden können. In der letzten Arbeit vertritt A. Küntzel die Auffassung, daß die Elemente, die eine gerbende Wirkung besitzen, außer der Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen und zur Bildung von basischen Aggregaten noch die Fähigkeit haben müssen, mindestens dreiwertig zu sein. Aus den älteren Arbeiten von Lüppo-Cramer (25) weiß man jedoch, daß auch Quecksilbersalze und Silberoxyd Gelatine wasserunlöslich machen können. Hieraus müßte man also schließen, daß auch Verbindungen der Metalle, deren Wertigkeit unter drei liegt, eine der Gerbung entsprechende Wechselwirkung hervorzurufen imstande seien. Eine eingehende Überprüfung der Verhältnisse wäre wünschenswert.

Man findet bisweilen in der Literatur die Auffassung vertreten, daß Kobaltverbindungen keine gerbende Wirkung besitzen (26). Wenn man bis jetzt bei der Einwirkung verschiedener Kobaltverbindungen auf Blöße selbst noch zu keinen für die Technik brauchbaren Ergebnissen gekommen ist, so darf man bei theoretischen Betrachtungen von Reaktionen, die für die Gerbung maßgebend sein dürften, nicht übersehen, daß auch die Komplexverbindungen des Co-III unter geeigneten Bedingungen zu kochfesten Gelatinefilmen führen können. Dies haben E. Elöd und Th. Schachowskoy (27) vor einigen Jahren experimentell nachweisen können. Sehr bemerkenswert erscheint uns in diesem Zusammenhang die vor einiger Zeit in der Kolloid-Zeitschrift erschienene Arbeit von L. Kludzynski und W. Klemm (24). Die Verfasser haben die Einwirkungen verschiedener Komplexverbindungen des Co-III einer eingehenden und systematischen Untersuchung unterworfen und kamen dabei zu interessanten und für die Theorie der Gerbung aufschlußreichen Ergebnissen. Sie sagen unter anderem folgendes: „als Gesamtergebnis findet man somit in Übereinstimmung mit E. Elöd und Th. Schachowskoy, daß die starken Komplexe mit 4—6 NH_3-Gruppen gar nicht oder nur sehr wenig von der Gelatine festgehalten werden, die schwachen, zwei oder drei solcher Gruppen enthaltenden Komplexe dagegen wesentlich stärker; als ein individuelles Moment ergibt sich die Tatsache, daß bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen im Komplex die Bindung des Kobalts an die Gelatine begünstigt wird."

[7]) Die wiederholt diskutierte Verbesserung der Gerbungswirkung der Chromverbindungen durch Anwesenheit einiger Anionen, z. B. Sulfation braucht nicht komplexchemischer Natur zu sein, denn es ist bekannt, daß die Sulfationen auch auf die Gerbung mit Formaldehyd einen günstigen Einfluß haben. Bei der Formaldehydgerbung hat man angenommen, daß dieser Effekt auf die Dehydratation, die diese Salze hervorrufen, zurückzuführen ist (22).

Bei der weiteren Untersuchung über die Einwirkung von Kobaltverbindungen auf Gelatine konnten die Autoren zeigen, daß auch Kobalt-III-Hydroxyd, in geeigneter Weise der Gelatine zugeführt, die letztere kochfest gerben kann. Während E. Elöd und Th. Schachowskoy die fertig hergestellten Lösungen von kolloidem Kobalt-III-Hydroxyd auf Gelatine einwirken ließen und dabei nur eine geringe Löslichkeitsveränderung der Gelatine erzielen konnten, erzeugten L. Kludzynski und W. Klemm Kobalt-III-Hydroxyd direkt in Gelatine und erzielten dadurch, wie betont, eine gute Gerbwirkung. Aus ihren optischen Untersuchungen kamen sie zu folgendem Ergebnis: „Wertet man die Lichtabsorptionsmessungen im Sinne der am Anfang zitierten Gerbtheorien aus, so ergibt sich, daß bei der Kobaltgerbung offenbar zwei Auffassungen zu Recht bestehen, nämlich sowohl die Annahme einer Bildung von Komplexen als auch einer Gerbwirkung von Hydroxyd bzw. von hochbasischen Verbindungen. Dabei wollen wir freilich ganz davon absehen, irgendwelche besonderen Vorstellungen über den Aufbau der Komplexe zu entwickeln, da dazu die bisherigen Unterlagen nicht ausreichen."

Diese Auffassung scheint uns zweifellos richtig zu sein, besonders dann, wenn man hinzufügt, daß diese beiden Reaktionsmöglichkeiten auch bei der Einwirkung ein und desselben mineralischen Gerbstoffes vorkommen können. L. Kludzynski und W. Klemm konnten übrigens ihre Ergebnisse auch durch magnetische Messungen bestätigen. Ferner haben die Autoren darauf hingewiesen, daß für die Gerbung, zum mindesten bei der Kobaltgerbung, die Mehrkernigkeit und der verolte Zustand der Komplexe nicht erforderlich zu sein scheint. In diesem Zusammenhang ist es interessant darauf hinzuweisen, daß dies offenbar auch beim Gerben mit Chromsalzen nicht unbedingt erforderlich ist. Die Versuche mit einigen Komplexverbindungen des Chroms (Palatinechtfarbstoffe), bei denen in den Lösungen durch Änderung der p_H-Werte der Aggregationszustand nicht verändert wird, zeigen ebenfalls eine gute Gerbwirkung und führen zu kochbeständigen Ledern, die im allgemeinen etwa 2 Proz. Chrom enthalten, d. h. eine auch beim technischen Gerben erreichte Chromaufnahme aufweisen[8]).

Wenn man abschließend alle in den letzten Jahren geäußerten Anschauungen überblickt, so kommt man zu dem Ergebnis, daß wohl viele Einzelheiten beim Gerben mit mineralischen Gerbstoffen und vor allem mit Chromverbindungen ungeklärt sind und zum Teil noch nicht miteinander in Einklang gebracht werden können, jedoch was die grundsätzlichen Ursachen anbetrifft, die die Gerbung hervorrufen, abgesehen von einigen rein formellen Abweichungen, eine ziemliche Übereinstimmung in den Anschauungen besteht, die man vielleicht wie folgt zusammenfassen könnte:

Die Gerbung stellt an und für sich keinen einheitlichen Vorgang dar. Sie wird durch eine Anzahl verschiedener Wechselwirkungen hervorgerufen. Diese sind einerseits durch die polaren und ionogenen Gruppen der Kollagensubstanz und ihre kolloide Beschaffenheit und andererseits durch die von dem gerbenden Chromaggregat ausgehenden nebenvalenzmäßigen und vielleicht auch zum Teil komplexartigen Kräfte bedingt, die wahrscheinlich gleichzeitig von ein und demselben Molekül ausgehen.

Eine formelmäßige Deutung des Gerbungseffektes scheint nicht angebracht zu sein, höchstens dann, wenn man lediglich den Zweck verfolgt, eine Arbeitshypothese aufzustellen, die für die weiteren Versuche richtungsgebend sein soll.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Reaktion der im Autoklaven abgebauten Gelatine mit Chromnitrat untersucht und dabei festgestellt, daß nur die niedermolekularen, diffusiblen Bestandteile einer solchen Gelatinelösung eine merkliche Verschiebung der Lichtabsorptionsbande des Chroms bewirken, während der nichtdiffusible Anteil, was die Lage des Lichtabsorptionsmaximums anbetrifft, sich wie die gewöhnliche Gelatine verhält.

2. Aus den Versuchen mit Chromnitrat und Gelatine einerseits bzw. Chromnitrat und Essigsäure andererseits (wobei die Karboxylkonzentration und die p_H-Werte in beiden Fällen gleich waren), hat sich ergeben, daß die Beeinflussung der Lichtabsorption durch Karboxylgruppen allein (Essigsäure) wohl stattfindet, jedoch wesentlich geringer ist, als dies bei dem System Chromnitrat—Gelatine der Fall ist. Es wurde daraus geschlossen, daß bei der Einwirkung von Chromsalzen auf Gelatine für die beobachtete Änderung der Lichtabsorption noch andere Faktoren berücksichtigt werden müssen.

3. Aggregationsmöglichkeiten basischer Chromverbindungen wurden besprochen und darauf hingewiesen, daß eine ausgesprochene fadenförmige Molekülgestalt derselben im Falle einer „freien Aggregation" nicht zu erwarten ist.

[8]) Vgl. hierzu E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Z. **94**, 188 (1941).

4. An Hand einiger schematischer Darstellungen von Reaktionsmöglichkeiten des Gerbungsvorganges unter Berücksichtigung von röntgenographischen Befunden über die Struktur und den Aufbau der Proteinsubstanz wurden einige Modellsysteme aufgebaut, und die erhaltenen Lichtabsorptionskurven mit der bei der Gelatine unter gleichen Bedingungen ermittelten verglichen. Es konnte dabei gezeigt werden, daß, wenn bei der Wechselwirkung zwischen Chromverbindungen und Gelatine bzw. Kollagen die Amino- und Karboxylgruppen des letzteren komplexartig in die innere Sphäre des Chroms auch tatsächlich eingebaut werden, die durch diese Reaktion bewirkte Änderung der Lichtabsorption dermaßen gering sein dürfte, daß sie für die beobachteten Effekte an entsprechenden Chrom—Gelatine-Systemen nicht verantwortlich gemacht werden kann. Demnach kann der Einbau der Amino- und Karboxylgruppen beim Gerben mit Chromverbindungen in die innere Sphäre des Komplexes die beobachteten optischen Effekte zwar nicht erklären, jedoch aus diesen Messungen weder bejaht noch verneint werden.

5. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß für das Zustandekommen der Chromgerbung nicht die einzelnen Gruppen der reagierenden Komponenten, sondern die Gesamtwirkung verschiedener Kraftzentren ausschlaggebend sein müßte, wobei auch die kolloide Beschaffenheit und die damit verbundenen Grenzflächenerscheinungen von maßgebender Bedeutung sein könnten. Es erscheint demnach wahrscheinlich, daß die beobachtete Veränderung der Lichtabsorption beim Gerben mit Chromverbindungen nicht durch einzelne Gruppen, sondern durch die summarische Wirkung aller dieser erwähnten Effekte bedingt wird. Wenn auch eine formelmäßige Wiedergabe der Gerbungsreaktion, rein spekulativ betrachtet, in mancher Hinsicht vorteilhaft zu sein scheint, kann sie nach allem bis jetzt Bekannten lediglich als Arbeitshypothese, auf keinen Fall aber als erwiesen angesprochen werden.

6. Unter Berücksichtigung der röntgenographisch ermittelten Struktur der Kollagensubstanz wurde darauf hingewiesen, daß in Anbetracht der Tatsache, daß weit über 50 Proz. dieser Proteine nicht kristallin, sondern amorph vorliegen, die Gerbungsreaktion hauptsächlich an diesen amorphen und weniger abgesättigten, locker gebauten Stellen der Kollagensubstanz sich abspielt. Die durch gegenseitige Valenzbindung verfestigten Kristallite sind für die Diffusion der Chromgerbstoffe zufolge ihrer dichteren Packung schwerer zugänglich. Es ist sogar möglich, daß das Eindringen von größeren Mengen der Gerbstoffe in diese Kristallite die Festigkeit der Micellarstruktur beeinträchtigen und auf diese Weise sich auf die Eigenschaften des Leders ungünstig auswirken würde.

7. Die Frage, ob für das Zustandekommen des Gerbungseffektes die Anwesenheit von mehrkernigen Chromaggregaten erforderlich ist, wurde diskutiert und gezeigt, daß dies nicht unbedingt notwendig zu sein braucht. Dies geht besonders aus den Untersuchungen von L. Kludzynski und W. Klemm (24) hervor, die bei der Gerbung mit Kobaltverbindungen feststellen konnten, daß auch Komplexe, die als solche gerbend wirken können, sich im nichtaggregierten Zustand befinden.

8. Aus den Untersuchungen von Lüppo-Cramer (25) kann man ersehen, daß auch solche Metallverbindungen auf Gelatine gerbend wirken können, deren Wertigkeit unter drei liegt.

9. Im Gegensatz zu den Angaben von K. H. Gustavson, der die Kobaltverbindungen als nicht gerbend bezeichnet, wurde betont, daß, wenn auch beim Gerben der Blöße, soweit bekannt, noch keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten, für theoretische Betrachtungen des Gerbungsvorganges die Tatsache, daß Co-III-Komplexverbindungen unter geeigneten Bedingungen Gelatine kochfest gerben können, nicht außer acht gelassen werden darf.

10. Zwischen den zur Zeit zur Diskussion stehenden Anschauungen über die Ursachen der mineralischen Gerbung können, rein formell betrachtet, wohl gewisse Gegensätze konstruiert werden. Gibt man sich jedoch die Mühe, den Sinn dieser Auffassungen zu erforschen, so gleichen sich die Gegensätze aus.

Schrifttum.

1. E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeifer, Kolloid-Z. **94**, 328 (1941).
2. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 70 (1939); dort auch weitere Literatur.
3. A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 138; A. Küntzel und Dröscher, Collegium **1940**, 106, 122.
4. A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 168 (1940).
5. A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 146 bis 148.
6. A. Küntzel, Kolloid-Z. **91**, 170 (1940).
7. D. Balányi in Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, Bd. 2, Teil II, 111 (Berlin 1939).
8. W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, 1 (Leipzig 1939).
9. W. T. Astbury, J. Int. Soc. Leather Trades Chemists **24**, 69 (1940).
10. F. Schneider, Collegium **1940**, 102.
11. A. Küntzel und C. Riess, Collegium **1936**, 644.
12. E. Elöd, Th. Schachowskoy und H. Pfeifer, Kolloid-Z. **94**, 328 (1941).

13. R. Sillars, J. Inst. Elektr. Eng. **80**, 379 (1937).
14. K. Hishiyama, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. **42**, 352 (1939).
15. Nach O. Kratky, Z. angew. Chem. **53**, 157 (1940).
16. K. Hermann und O. Gerngroß, Kautschuk **8**, 187 (1932).
17. E. Elöd, Th. Schachowskoy und M. Weber-Schäfer, Collegium **1935**, 406.
18. A. Küntzel, Collegium **1936**, 632.
19. O. Gerngroß in Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, Band 2, Teil II, 370 (Berlin 1939).
20. Abbegg und v. Schröder, Kolloid-Z. **2**, 85 (1901); F. Auerbach und Plüddermann, Arbeiten des kaiserlichen Gesundheitsamtes **47**, 116 (1914); F. Walker, J. physik. Chem. **35**, 1220 (1931).
21. A. Küntzel und Dröscher, Collegium **1940**, 122 ff.
22. L. Meunier, Collegium **1912**, 420; K. H. Gustavson in Handbuch der Gerbereichemie und Lederfabrikation, Bd. 2, Teil II, 629 (Berlin 1939).
23. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Kolloid-Beih. **51**, 31 (1939).
24. L. Kludzynski und W. Klemm, Kolloid-Z. **87**, 144 (1939).
25. Lüppo-Cramer, Ausführliches Handbuch der Photographie, Band 2, Teil I (Halle 1927), 437.
26. K. H. Gustavson, loc. cit., S. 28.
27. E. Elöd und Th. Schachowskoy, Collegium **1935**, 701.

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg (Direktor: Prof. Dr. A. Thiel)

Osmotischer Druck und Membranwirkung.

Von A. Thiel (Marburg). (Eingegangen am 16. Februar 1941)

Zu meinen Bemerkungen[1]) über die von W. V. Metcalf mitgeteilte[2]) kinetische Deutung des osmotischen Druckes und seine Auffassung von der Rolle der Membran hat sich der genannte Autor neuerdings geäußert[3]). Hierzu zunächst eine grundsätzliche Feststellung hinsichtlich des Begriffes einer kinetischen Ableitung. Metcalf meint, daß ein Widerspruch gegen die Herleitung der Osmose aus der Wärmebewegung des Gelösten einer Leugnung der kinetischen Theorie der Materie überhaupt gleichkäme. Das ist aber ganz und gar nicht der Fall. Auch die von mir vertretene Auffassung stützt sich durchaus auf die allgemeine Kinetik, insofern als doch auch jede Art von Dampfdruckphänomen auf kinetischer Grundlage verstanden werden muß. Der Unterschied unserer Auffassungen ist vielmehr dahin zu präzisieren:

Nach Metcalf ist die Wärmebewegung des Gelösten die Ursache (oder eine der Ursachen) des osmotischen Druckes, während ich dafür lediglich die Wärmebewegung des Lösungsmittels (die sich im Dampfdruck auswirkt) als verantwortlich ansehe. Die Wärmebewegung des Gelösten leugne ich zwar (natürlich!) nicht, kann sie jedoch nicht als Ursache der Osmose anerkennen. Daher meine Aussage[1]): Der osmotische Druck ist lediglich eine Angelegenheit des Lösungsmittels (loc. cit. S. 316).

Meine grundsätzlichen Einwendungen gegen die „Druck-Gleichgewichts-Theorie" von Metcalf habe ich in meiner letzten Mitteilung[1]) nur kurz gestreift. Sie seien hier etwas eingehender dargelegt.

Metcalf braucht zum Aufbau seiner Vorstellungen folgende Größen: 1. Den äußeren Druck P_e, 2. den hydrostatischen Druck in der Lösung P_d', 3. den Kohäsivdruck des Lösungsmittels in der Lösung P_c', 4. den thermischen Druck des Lösungsmittels an der Oberfläche der Lösung P_t', 5. den thermischen Druck des Lösungsmittels im Innern der Lösung P_t', 6. den thermischen Druck (Diffusionsdruck) des Gelösten in der Lösung P_s. Von diesen sind 1., 2. und 4. experimentell bestimmbar, während 5. und 6. sich lediglich theoretisch berechnen lassen, dagegen 3. sich überhaupt der Bestimmung entzieht.

Demgegenüber arbeitet die von mir befürwortete Deutung mit lauter experimentell bestimmbaren Größen. Welche von beiden Anschauungen die größere „Anschaulichkeit" besitzt, dürfte danach kaum zweifelhaft sein.

Und wie gelangt man mit Hilfe der Metcalfschen Größen zu der thermodynamisch hergeleiteten, unanfechtbaren Gleichung für den osmotischen Druck:

$$P = \frac{RT}{V_0} \cdot \ln \frac{p_0}{p}\,,$$ [4])

die jederzeit eine experimentelle Nachprüfung gestattet und in ihren Konsequenzen alle bekannten Erscheinungen der Osmose befriedigend erfaßt?

Der grundlegende Unterschied besteht wohl darin, daß bei Metcalf der thermische Druck des Gelösten für die Osmose eine entscheidende Rolle spielt, bei mir jedoch überhaupt nicht vorkommt, weil seine Wirksamkeit in dem fraglichen Phänomen (nicht etwa seine Existenz!) grundsätzlich geleugnet wird.

Ich hoffe, mit vorstehenden Darlegungen meine ablehnende Haltung gegenüber der „Druck-

[1]) Thiel, Kolloid-Z. **91**, 316 (1940).
[2]) Metcalf, Kolloid-Z. **90**, 11 (1940).
[3]) Metcalf, Kolloid-Z. **94**, 157 (1941).
[4]) Vgl. A. Thiel, Z. physik. Chem. Abt. A **178**, 379 (1937); E. Hückel, Z. Elektrochem. **42**, 762 (1936), Gleichung (68).

Gleichgewichts-Theorie" von Metcalf ausreichend begründet zu haben.

Auch hinsichtlich der Rolle, welche die Membran bei der Osmose spielt, kann ich Metcalf nicht zustimmen. Hier trennt uns schon die Antwort auf die Frage, wie der gelöste Stoff einen Druck auf die Membran ausüben kann. Ich leugne eine solche Möglichkeit grundsätzlich, weil ich den Begriff eines „Druckes auf die Membran" für zu unklar und verschwommen halte, als daß man damit arbeiten könnte, vielmehr die spezielle Frage stellen muß, auf welchen Teil der Membran — falls man diese als ein Gerüst mit Poren ansieht — ein Druck ausgeübt werden soll. Da mir ein Druck auf die Poren sinnlos erscheint, weil doch niemals der Poreninhalt, sondern höchstens der Porenrahmen als Hindernis für die thermische Bewegung des Gelösten in Betracht kommen kann, habe ich die Frage nach einer Möglichkeit des Druckes auf das Membrangerüst aufgeworfen und sogleich verneint. Denn ob einheitlich zusammenhängend oder zum porösen Gerüst aufgelockert, muß doch die Membransubstanz eine Phasengrenzfläche bilden, gegen die sich ein thermischer Druck des Gelösten nur in demselben Maße auswirken kann wie etwa gegen die Glaswand eines Gefäßes.

Diese meines Erachtens unvermeidlichen Konsequenzen nötigen nach meiner Ansicht zur Annahme der „Membran-Lösungs-Theorie", als deren ersten Verfechter auch ich Lhermite[5]) anerkenne. Leider sind seine klar und überzeugend dargelegten Ansichten im Laufe der Jahrzehnte offenbar in Vergessenheit geraten, und es ist angebracht, dem von ihm eingenommenen Standpunkte als demjenigen, der den Tatsachen am besten gerecht wird, wieder Anerkennung zu verschaffen.

Wenn Metcalf demgegenüber auf die Versuche von S. L. Bigelow hinweist, der an „Membranen" aus unglasiertem Porzellan und anderem Material (also ohne eingebettete eigentliche Membransubstanz) einerseits die Geltung des Gesetzes von Hagen-Poiseuille für den Zusammenhang zwischen Druck und Durchflußgeschwindigkeit[6]), andererseits aber eine Flüssigkeitsbewegung vom reinen Lösungsmittel zur Lösung[7]), also wie bei der Osmose, feststellte, so ist dem mancherlei entgegenzuhalten.

Das Gesetz von Hagen-Poiseuille setzt benetzte Röhren voraus, gilt also zunächst nur für Poren von wesentlich supramolekularer Dimension, die als Grundlage einer echten Osmose auch im Sinne der Porensiebtheorie nicht dienen können. Aber auch wenn bei Systemen echter Membranen (die nur in molekularer Dispersion passierbar sind) eine gleichsinnige Abhängigkeit der Permeabilität (für reines Lösungsmittel) in der Richtung der Druckwirkung vom vorhandenen Überdruck besteht, so ist das noch kein Beweis dafür, daß auch hier etwa eine Hagen-Poiseuille-Strömung durch Kapillaren erfolgen müßte. Vielmehr ist eine analoge Abhängigkeit auch beim Vorhandensein eines Molekularsiebes zu erwarten.

Was Bigelow beobachtet hat, kann man allenfalls als „osmoseähnliche Erscheinungen" bezeichnen. Es fehlt bei ihm völlig der Nachweis der Halbdurchlässigkeit, ohne die doch von sauberer Osmose nicht geredet werden kann. Es darf vielmehr als sicher gelten, daß bei ihm nicht nur eine Diffusion des Lösungsmittels in die Lösung (die zu einer Volumvermehrung der letzteren führt), sondern auch eine Diffusion des gelösten Stoffes in das Lösungsmittel erfolgt ist. Die Diffusion ist ja doch ein zweiseitig verlaufender Vorgang. Und daß die Diffusion vom Lösungsmittel zur Lösung rascher verläuft als in umgekehrter Richtung, ist bei der Verschiedenheit der Molekulargröße von Wasser und Rohrzucker (mit dem Bigelow gearbeitet hat) durchaus verständlich. Hierbei kann die Röhrenweite sehr wohl von Einfluß sein[8]).

Somit können die Versuche von Bigelow nicht als Beweismittel gegen die Richtigkeit der Membran-Lösungs-Theorie verwandt werden. Da aus der gleichen Quelle seit über dreißig Jahren keine weiteren Beiträge zu einer Deutung der Osmose nach der Porentheorie bekannt geworden sind, ist es vielmehr wahrscheinlich, daß an der Möglichkeit einer Entscheidung zugunsten dieser Anschauung später dort selbst Zweifel entstanden sind.

Zusammenfassung.

1. Ein Widerspruch gegen die Vorstellung einer maßgebenden Beteiligung des thermischen Druckes des Gelösten am Phänomen der Osmose bedeutet keineswegs eine Leugnung der kinetischen Theorie an sich.

2. Die Ablehnung der „Druck-Gleichgewichts-Theorie" von Metcalf wird näher begründet.

3. Die Versuchsergebnisse von Bigelow können nicht als Einwand gegen die Membran-Lösungs-Theorie benutzt werden.

[5]) Lhermite, Ann. chim. phys. (3) **43**, 420 (1855).
[6]) Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1675 (1907).
[7]) Bigelow, J. Amer. chem. Soc. **31**, 1194 (1909).
[8]) Nach der grundlegenden Arbeit über Diffusion von A. Fick, Pogg. Ann. **94**, 59 (1855), ist ein Einfluß der Porenweite, wie ihn Bigelow gefunden hat, geradezu zu erwarten (vgl. S. 78 der Fick'schen Arbeit).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Chemischen Institut der König-Alexander-Universität, Ljubljana (Laibach), Jugoslawien.

Elektrodialyse und Elektrophorese in der Stärkeforschung.

Von M. Samec (unter teilweiser Mitarbeit von C. Nučič und V. Pirkmaier), Ljubljana (Laibach), Jugoslawien. (Eingegangen am 5. November 1940)

In der letzten Zeit sind die Elektrodialyse und Elektrophorese Gegenstand ausführlicher Studien und zusammenfassender Arbeiten gewesen; es seien die Werke von Ch. Dhéré (4), Wo. Pauli und E. Valkó (11), J. Reitstötter (14), M. Spiegel-Adolf (26), F. Blank und E. Valkó (1), sowie P. H. Prausnitz und J. Reitstötter (12) besonders genannt. Was die Stärke anbelangt, steht eine zusammenfassende Studie noch aus; diese Lücke soll hiermit ausgefüllt werden.

1. Historisches.

Im Jahre 1912 habe ich auf Grund vieler Beobachtungen über die kolloiden Zustandsänderungen der Stärkelösungen und über ihr elektrisches Verhalten die Hypothese aufgestellt, daß in der Stärke ein Polysaccharid-Elektrolyt-Paarling (Amylophosphorsäure) existiert, welcher für viele wichtige Eigenschaften der Stärkekleister und Stärkelösungen verantwortlich zu machen ist (15). Zur Überprüfung dieser Hypothese habe ich durch alle nur denkbaren Manipulationen die Phosphorsäure aus den Stärkelösungen zu entfernen versucht, um im Falle des Gelingens einer solchen Reinigungsoperation die Merkmale des elektrolytfreien Polysaccharids eingehend kennenzulernen. Da die üblichen „Reinigungs"versuche fehlschlugen, versuchte ich es mit der um diese Zeit im Institute von Wo. Pauli in Gebrauch gekommenen Reinigung mit Hilfe des elektrischen Stromes. Wegen Ausbruch des Weltkrieges wurden die ersten diesbezüglichen Beobachtungen erst im Jahre 1916 (16) veröffentlicht und unter dem bishin in der deutschen Literatur noch nicht gebrauchten Namen „Elektrodialyse" beschrieben (16).

Es wurden damals verschieden lang unter Druck gekochte Stärkelösungen von Kartoffelstärke bis zur konstanten Leitfähigkeit elektrodialysiert, eingedampft, der Rückstand ohne Zusätze verascht und der Phosphor bestimmt. Während bei Reinigung mittels gewöhnlicher Dialyse stets eine sehr deutliche Beziehung zwischen der Kochdauer und dem Phosphorgehalte beobachtet wurde, waren die Resultate der Phosphorbestimmungen elektrodialysierter Stärkelösungen äußerst unbefriedigend. Oft fand man keinen Phosphor und irgendeine Symbasie mit der Kochdauer war nicht zu finden. Dieser für die ganze Theorie der Amylophosphorsäure äußerst kritische Befund fand die Aufklärung in der Beobachtung, daß während der Elektrodialyse die Leitfähigkeit der Stärkelösung zuerst abnimmt, dann aber wieder ansteigt, um schließlich auf einem höheren Wert konstant zu bleiben. Die Erklärung war folgende: Bei der Elektrodialyse werden nicht nur die Begleitelektrolyte aus der Stärkelösung entfernt, sondern es werden auch die die Amylophosphorsäure absättigenden Kationen gegen das beweglichere Wasserstoffion ausgetauscht.

Beim Veraschen solcher, die freie Organophosphorsäure enthaltenden Lösungen, geht je nach der Temperatur und Dauer der Veraschung die übrigbleibende Phosphorsäure verloren. Verascht man aber unter Zusatz von Soda oder Magnesia, so erhält man sehr scharf reproduzierbare Phosphorwerte; auch für die elektrodialytisch gereinigten Lösungen gilt der Satz, daß mit zunehmender Kochdauer der Phosphorgehalt der Stärke abnimmt (Tabelle I).

Tabelle I. Kochdauer und Phosphorgehalt elektrodialysierter Stärkelösungen.

Dauer des Erhitzens auf 120°C in Stunden	1	3	6
P_2O_5 in Proz. der Trockensubstanz	0,124	0,083	0,051
Leitfähigkeit der 2proz. elektrodialysierter Lösung bei 25°C $K \cdot 10^5$*)	1,57	0,89	0,51

*) Nach Abzug der Leitfähigkeit des destillierten Wassers.

Außer diesen interessanten Elektrodialyse-Effekten beobachtete ich alsbald auch den in der Folge so wichtig gewordenen Elektrophorese-Effekt: während der Elektrodialyse entstehen in der Stärkelösung zwei oder mehrere Flüssigkeitsschichten. Bei weniger viskosen Stärkewassersystemen ist die Trübungsebene scharf horizontal, bei viskoseren Systemen steigt die Trennungsebene gegen die Anodenmembran an und oft haftet an dieser Membran eine bis 10 Millimeter dicke gallertige Schichte (Fig. 1).

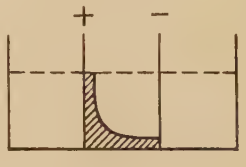


Fig. 1

Diesen Schichtungsvorgang nannte ich nach Wo. Pauli, welcher ihn an Eiweißlösungen als erster beobachtet hat (9), das Pauli-Phänomen. Seinen Mechanismus haben im Institut von Wo. Pauli F. Blank und E. Valkó (1) folgendermaßen erklärt:

„Unter dem Einfluß des Stromes findet eine Elektrophorese der Kolloidionen in der Ebene der Stromrichtung (bei vertikalen Membranen), also der Horizontalrichtung statt. Bei der einen Membran (oder ohne Membran an der Elektrode) tritt eine Konzentrierung, an der anderen eine Verarmung am Kolloid auf. Würde die Schwere keine Rolle spielen,

so würde sich nach dem Durchgang einer bestimmten Strommenge an der einen Membran eine Schicht von kolloidfreier Flüssigkeit bilden. Bevor jedoch diese Schicht eine beobachtbare Dicke erlangt, steigt sie infolge des Unterschiedes im spezifischen Gewicht gegenüber der Lösung an die Oberfläche und breitet sich dort aus. An der Membran erfolgt nun immer wieder die Fortführung der Kolloidionen, so daß neue Flüssigkeitsmengen vom Kolloid befreit und als spezifisch leichter wieder an die Oberfläche getrieben werden." — „Der Zuwachs der kolloidfreien Flüssigkeit gibt sich in dem Ansteigen der horizontalen Grenzfläche kund."

Während bei einheitlichen kolloiden Lösungen das Schichtungsphänomen nur zu einer Konzentrierung des Sols führt, kann es bei verschiedener elektrischer Ladung der Kolloidteilchen zu Fraktionierungen kommen, so daß die Substanz sogar auf mehrere Schichten aufgeteilt werden kann. Bei Stärkesolen habe ich diese Erscheinung wiederholt beobachtet (19).

Da sich die Schichten als substantiell voneinander verschieden erwiesen haben, ermöglicht die Elektrodialyse Fraktionierungen von Stärkelösungen in einer Art und Präzision wie keine andere sonst vorgeschlagene Methode.

2. Methodik.

Bevor ich auf die Erfolge eingehe, welche die Einführung der Elektrodialyse in die Stärkeforschung gebracht hat, sollen die wichtigsten apparativen Behelfe beschrieben werden. Ich will gleich bemerken, daß uns noch heute die gleiche Form des Elektrodialysierapparates dient wie bei Beginn der Untersuchungen — es ist dies der von Wo. Pauli angegebene parallelopipadische Dreizellenapparat (Fig. 2). Zu seiner Herstellung wird eine Glaswanne (Länge 16, Breite 9,5, Höhe 9,5 cm) in drei Teile zerschnitten; die Seitenteile sind untereinander gleich, der Mittelteil etwas größer.

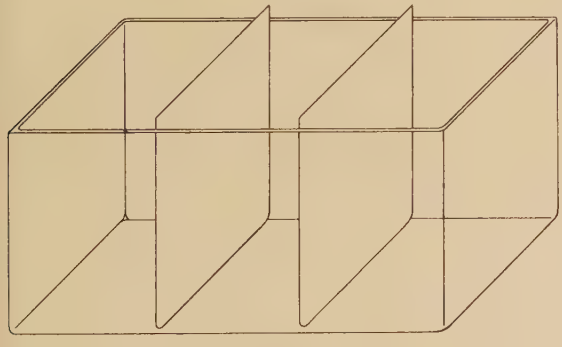


Fig. 2. Apparat von Wo. Pauli.

Die Einzelteile werden aufeinander aufgeschliffen, zwischen sie wird Pergamentpapier gelegt und mit Paragummi gedichtet. Die montierte Wanne wird in ein Messinggestell eingespannt, so daß die Einzelteile unter leichtem Druck gehalten werden. Anfangs arbeiteten wir ausschließlich mit Platinnetzelektroden (7,5 × 8 cm), später ersetzten wir ohne jeglichen Nachteil an der Kathode das Platin durch Silber. Die verwendeten Stromspannungen variierten wir versuchsweise von 40 bis 300 Volt, wir kamen aber mit den gangbaren Spannungen von 150—200 Volt ausnahmslos gut durch. Es empfiehlt sich nicht, durch Wahl zu großer Spannungen zu starke Ströme durch die kolloide Lösung zu schicken, da Erwärmungen der Lösung unerwünschte Nebenerscheinungen bedingen können. Zur Sicherheit wird eine 32kerzige Kohlenfadenlampe als Vorschaltwiderstand eingeschaltet.

Das Wasser in den Außenzellen wird kontinuierlich oder intermittierend gewechselt.

Bei dieser Apparatur beobachtet man die Phasentrennung sehr leicht und es ist ein Leichtes, die Lösung aus verschiedenen Höhen mit Hilfe eines in Fig. 3 skizzierten Kölbchens abzusaugen.

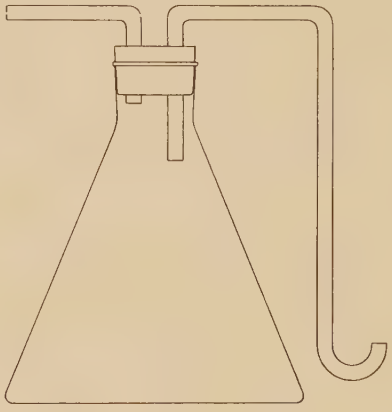


Fig. 3. Absaugkölbchen.

Die am Boden der Wanne und an der Anodenmembran befindliche Amylopektinschichte muß jedoch mit einen Löffel herausgenommen werden.

Wo. Pauli (10) führte später eine geschlossene Apparatur ein (Fig. 4), welche vor der viereckigen

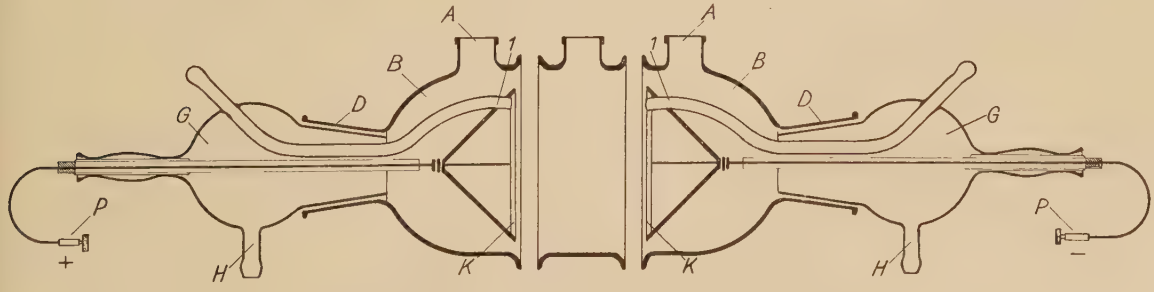


Fig. 4. Geschlossener Apparat von Wo. Pauli.

offenen Wanne den Vorteil hat, daß die kolloide Lösung nicht mit der Luft in Berührung steht und daß man sowohl mit vertikalen als auch mit horizotalen Membranen arbeiten kann. Bei allen Stärkewassersystemen, bei welchen schleimige oder gallertige Massen abgeschieden werden, ist diese Anordnung nicht handlich, da man solch zähe Massen aus dem Apparat nicht entfernen kann, ohne ihn zu zerlegen. Das gleiche gilt für die Elektrodialysiervorrichtung von H. de Bruyn und J. A. Troelstra (2) (Fig. 5).

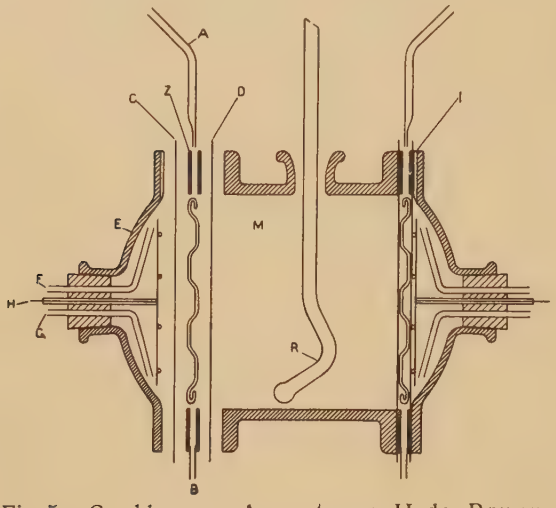


Fig. 5. Geschlossener Apparat von H. de Bruyn und S. A. Troelstra.

Letztere hat kleine Elektrodenräume und ermöglicht ähnlich wie der Apparat von R. M. Hixon und V. D. Martin-Ames (6) die Erfassung der kleinen in der Stärke anwesenden Elektrolytmengen.

Die offene dreiteilige Glaswanne ist verhältnismäßig teuer, auch ist das Zerschneiden größerer Glaswannen mit einem gewissen Risiko verbunden. Man hat deshalb versucht, Elektrodialysierapparate mit einfacheren Mitteln zusammenzustellen.

T. C. Taylor und H. A. Iddles (28) arbeiteten mit einem aus Fig. 6 ersichtlichen Apparat.

Die Stärkelösung befindet sich in einem Rohr von 65 cm Länge und 18 cm Durchmesser, welches an jedem Ende in eine Öffnung von 6 cm Durchmesser ausläuft. An einem Ende befindet sich eine Kollodiummembrane; man erzeugt sie am Apparat selbst, indem man das eine Röhrenende wiederholt in eine Kollodiumlösung eintaucht und trocknet. Das Rohr steht in einem Batteriegefäß, welches als die eine Elektrodenzelle dient. Die andere Elektrodenzelle wird von einer Glasröhre gebildet ($2\,r = 4$ cm), welche an dem einen Ende die gleiche Kollodiummembrane trägt. Die Stromzufuhr besorgen Platindrähte, die Spannung betrug bei T. C. Taylor und

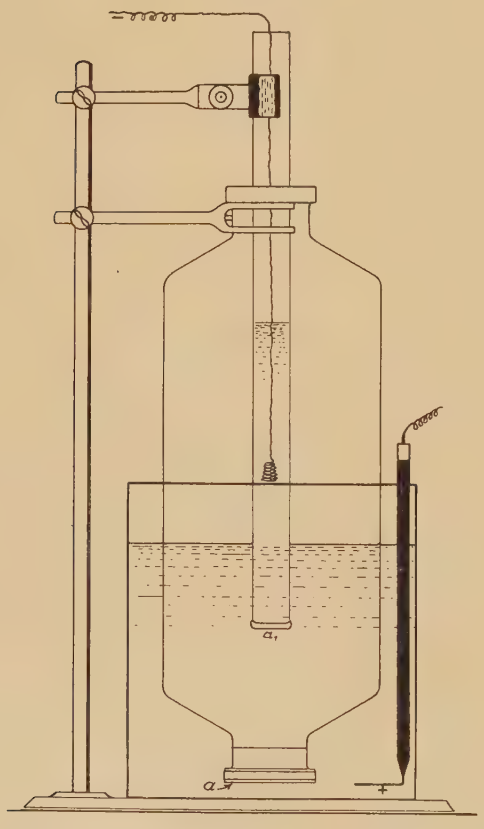


Fig. 6. Apparat von T. C. Taylor und H. A. Iddles.

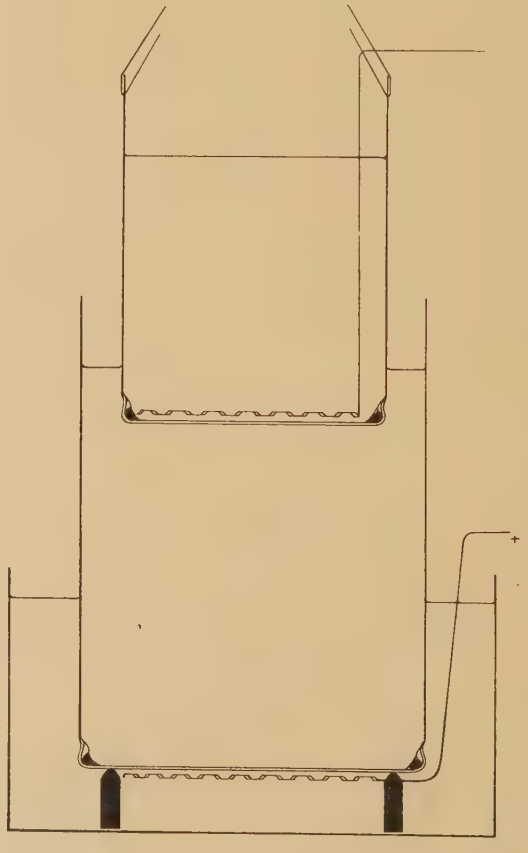


Fig. 7. Apparat von C. Nučič.

H. A. Iddles 110 Volt. Der Apparat faßt etwas über 3 Liter Flüssigkeit; verwendet wurde ein 8proz. mit Hilfe von Thiozyanat bereiteter Kleister. Wenn die untere Zelle mit dem positiven Pol verbunden wird, summiert sich die Wirkung der Elektrophorese mit der Gravitation, was vorwiegend bei suspensoiden Stärke-Wassersystemen von Vorteil ist.

Einen Apparat mit horizontalen Membranen hat auch in meinem Institute C. Nučič (8) mit einfachen Behelfen zusammengestellt (Fig. 7). Als Anodenzelle dient eine runde Glaswanne von 3 Liter Fassungsraum mit dem Durchmesser 20 cm, mit der Höhe 10 cm. Als Mittelzelle und Kathodenzelle benutzt man Einsiedegläser, welchen man den Bodenabgesprengt hat und in welche man an der so entstandenen Öffnung symmetrisch 4 kleine Löcher gebohrt hat. Die Dialysierzelle faßt 3 Liter, ist etwa 20 cm hoch, ihr Durchmesser beträgt 14,3 cm; die Kathodenzelle faßt 1,5—2 Liter, ihre Höhe ist 17 cm, der Durchmesser 12,5 cm. Auf diese beiden Zellen wird je eine Pergamentmembran mit Paragummi und Bindfaden montiert. Die Mittelzelle ruht samt der einen Elektrode auf einem Glasfuß, die Kathodenzelle hängt auf einem Gestell, auf ihrer Membran liegt die Kathode. In dem Maß, in welchem die Trennungsfläche der beiden Phasen sinkt, kann die Kathode gesenkt werden, so daß die Dicke der schlecht leitenden Solschichte immer klein bleibt und die Stromstärke während des Entmischungsvorganges ziemlich unverändert gehalten werden kann.

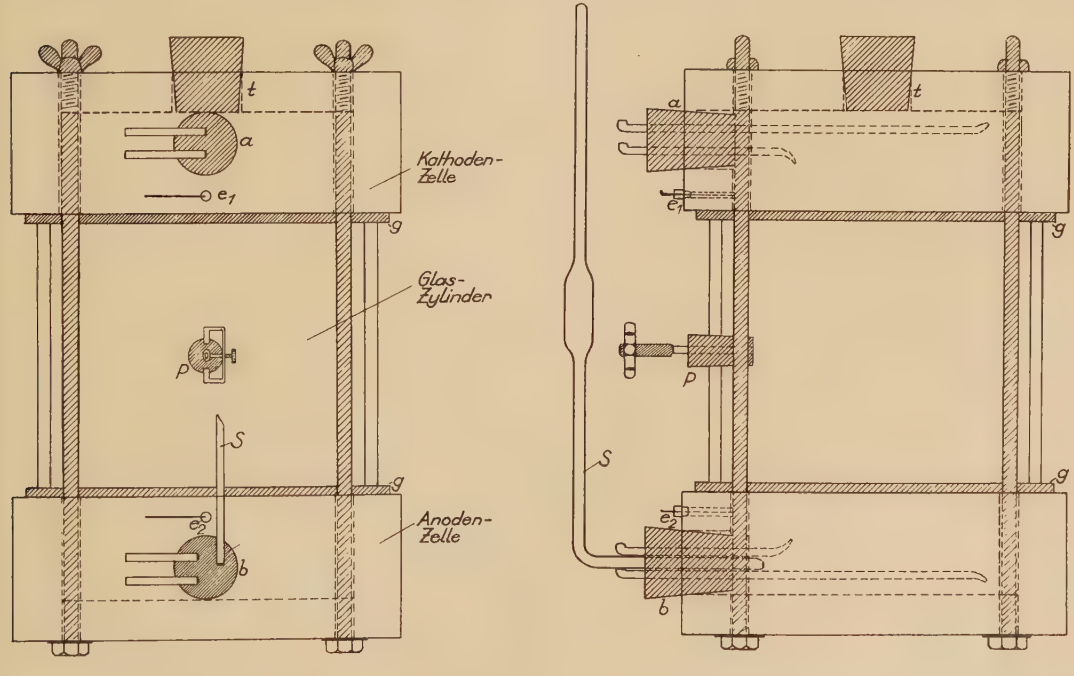
Fig. 8 zeigt den Elektrodialysierapparat von O. Dahl (3). Die Mittelzelle bildet ein beiderseits offener Glaszylinder von der Höhe 10,5 cm und dem inneren Durchmesser 11,0 cm, ihr Fassungsvermögen ist etwa 1 Liter. In der Mitte der Zylinderfläche befindet sich ein kreisförmiges Loch von etwa 15 mm Durchmesser; es dient zur Füllung des Apparates und wird mit einem Gummistopfen verschlossen.

Die Elektrodenzellen sind aus paraffiniertem Birkenholz verfertigt, sie fassen 300 ccm; die Kathodenzelle hat ein besonderes Loch, ebenso die Kathode. Als Elektroden dienten O. Dahl Drahtnetze aus rostfreiem Stahl. Die Anodenmembran ist aus Cellophan, die Kathodenmembran aus Pergamentpapier. Der Apparat wird mit 4 Messingstäben mit Schraubenmuttern zusammengehalten. Die während der Elektrodialyse auftretenden Gase sollen durch die Seitenröhren entweichen. Um das gereinigte Material aus der Dialysierzelle zu bekommen, wird nach Entleeren der Kathodenzelle die Membran durchstoßen und die dünne Flüssigkeit abpipetiert. Die dicken Anteile werden nach dem Zerlegen des Apparates gesammelt.

Es besteht demnach hier die gleiche Schwierigkeit wie beim Pauli'schen geschlossenen Apparat.

3. Elektrodialyse von Stärkesuspensionen.

Die Elektrodialyse leistete schon zu Reinigungszwecken der Stärkekörner wunderbare Dienste. Ich habe alsbald erkannt, daß nicht nur die minimalen Mengen von Elektrolyten, welche den Stärkekörnern mechanisch anhaften, auf die Eigenschaften der Kleister von Einfluß sind, sondern, daß auch der Grad der Absättigung der chemisch gebundenen Phosphorsäure und die Natur der absättigenden Kationen eine entscheidende Rolle spielt. Für viele Messungen wurden daher die Stärkekörner selbst vor der Verkleisterung elektrodialytisch gereinigt. Man braucht sie hierzu nur durch starkes Turbinieren in destilliertem



a b

Fig. 8. Apparat von O. Dahl.
a = Apparat in Vorderansicht. b = Apparat in Seitenansicht.

Wasser in der Elektrodialysierzelle in Schwebe zu halten und die Elektrodialyse bei häufigem Wechsel des Elektrodenwassers so lange laufen zu lassen, bis sich die Leitfähigkeit der Elektrodenflüssigkeit nicht mehr ändert. Auch bei dieser Arbeitsweise wandern die die Amylophosphorsäure absättigenden Ionen aus. Es resultiert (bei Verwendung von Kartoffelstärke) eine Stärke, welche mit dem von J. Wolff und A. Fernbach beschriebenen Produkt identische Eigenschaften besitzt; sie bildet zwar noch dicke Kleister, doch werden diese beim Druckkochen rasch dünnflüssig und teilweise durch Kollodiummembranen ultrafiltrabel.

Für manche Zwecke war es angezeigt, die Elektrodialyse der Stärkekörner in alkoholischer Suspension oder in Azetonsuspensionen durchzuführen. In diesem Falle entfernt man nur die im betreffenden Lösungsmittel löslichen Begleitelektrolyte.

4. Trennung von Amylosen und Amylopektin.

Wie in der historischen Einleitung erwähnt, hat sich für die Stärkeforschung als besonders wertvoll das Schichtungsphänomen erwiesen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei allen bisher untersuchten Stärkearten die tiefer liegende Schichte Paarlinge der Stärkesubstanz mit Phosphorsäure, beziehungsweise mit Phosphor und Stickstoff enthält, während die obere Schichte — sofern die Stärke nicht abgebaut ist — das praktisch elektrolytfreie Stärkepolysaccharid enthält.

Durch diese Tatsache konnte der Nachweis erbracht werden, daß die in der Stärke anwesende Phosphorsäure nur mit einem Teile der Stärkesubstanz in Beziehung steht, während der andere Teil elektrolytfrei ist. Außerdem hat sich gezeigt, daß der phosphorsäurehaltige — in der unteren Schichte angereicherte Stärkeanteil — Eigenschaften besitzt, welche dem von L. Maquenne vermuteten „schleimigen Amylopektin im wesentlichen entsprechen; die Substanz der oberen Schichte gleicht den L. Maquenne'schen Amylosen. Die während der Elektrodialyse erfolgende Dekantation ermöglicht demnach eine Isolierung des hypothetischen, doch von L. Maquenne nicht isolierten Amylopektins und die Aufklärung der inneren Unterschiede zwischen den beiden von L. Maquenne vermuteten Komponenten des Stärkekleisters.

Zur Ermittlung der relativen Menge der beiden Anteile bestimmt man den Trockengehalt der Stärkelösung vor der Elektrodekantation und den Trockengehalt der oberen (Sol-)Phase; hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich der Anteil, welcher in der oberen Schichte anwesend ist, auch in der unteren (Gel-) Phase vorfindet. Wenn die Stärke nicht abgebaut ist, gehen bei richtig gewählter Pergamentsorte praktisch keine Stärkeanteile in die Elektrodenzellen; es ist bei dieser Fragestellung darauf zu achten, daß sich die Lösung durch den Strom nicht zu stark erwärmt, weil Volumverluste durch Verdunsten eintreten können und daß ein eventueller Volumzuwachs, der in besonderen Fällen durch elektroosmotische Wasserführung eintreten kann, vermieden oder zumindestens richtig berücksichtigt wird.

Handelt es sich darum, die untere Schichte von den in der oberen und unteren Schichte verteilten Stärkebestandteilen zu befreien, hebert man die obere Flüssigkeit ab, mischt die untere Phase mit destilliertem Wasser durch, elektrodekantiert wieder und setzt dieses „Waschen durch Elektrodekantation" fort, bis die nicht abgeschiedene Flüssigkeit substanzfrei geworden ist. Ein Beispiel eines solchen Vorganges gibt Tabelle II (18).

Tabelle II. Auswaschen der Amylosen aus dem Amylopektin (2proz. Kartoffelstärke 1 Stunde bei 120° C gelöst, 4 Stunden bei stündigem Wasserwechsel in den Elektrodenräumen elektrodialysiert).

	Ursprüngl. Sol	1.	2.	3.	4.	5.	6.
		Waschen					
Trockensubstanz in Prozenten	0,44	0,16	0,08	0,08	0,02	0,02	0,005
Jodfarbe	blau	blau	blau	blau	blau	schwach blau	kaum grau
Spezifische Leitfähigkeit · 10^5	1,43	0,75	0,46	0,67	0,75	0,61	0,55

Der Waschprozeß ist begreiflicherweise um so rascher beendet, da auf je ein kleineres Volumen die Amylopektinphase zusammengepreßt wird.

Die relative Menge der in der oberen und unteren Schichte auftretenden Stärkesubstanz ist davon abhängig, welcher Bruchteil der Gesamtstärkesubstanz mit Elektrolyten gepaart ist. Da bei anhaltendem Druckkochen die Stärke-Elektrolytpaarlinge (in den meisten Fällen die Amylophosphorsäure) zerstört werden, nimmt bei genügend langer Kochdauer der relative Anteil der elektrodekantierten Stärkesubstanz ab.

Wir wissen aus anderweitigen Untersuchungen (24), daß bei der nativen Kartoffelstärke auf ein osmotisch wirksames Teilchen mindestens 3 Phosphorsäuregruppen kommen. Die Verseifung der Amylophosphorsäure beim Druckkochen verläuft nun nicht etwa so, daß aus einigen Amylophosphorsäureteilchen alle Phosphorsäuregruppen abgespalten werden, die anderen aber völlig unangegriffen bleiben, sondern es wird sukzessive eine H_2PO_4-Gruppe nach der andern verseift, so daß man nach mehrstündigem Kochen Amylophosphorsäureteilchen mit ganz verschiedenem P-Gehalt vor sich hat. Da diese je nach ihrer Aufladung auf die elektrischen Verhältnisse in der Elektrodialysierzelle verschieden ansprechen, kommt es bei vertikal stehenden Membranen zur Ausbildung mehrerer Schichten, welche sich besonders durch ihren relativen Phosphorgehalt voneinander unterscheiden. Wird die Elektrodialyse lange genug fortgesetzt (bei Kartoffelstärke genügen hierzu 12–16 Stunden), setzten sich schließlich alle Schichten ab und man hat wieder nur eine P-freie (Amylosen) und eine P-haltige (Amylopektin) Phase vor sich; ihre relative Menge braucht von der kurz gekochten Stärke nicht wesentlich verschieden zu sein, nur der P-Gehalt der Gelphase ist ein kleinerer. Wird die Elektrodialyse so lange fortgesetzt, bis die äußerst mögliche Phasentrennung erreicht ist, so findet man tatsächlich innerhalb einer 5stündigen Kochdauer (120° C) eine praktisch konstante relative Menge an Amylosen und Amylopektin (Tabelle III). Bei horizontalen Mem-

Tabelle III. Relative Menge an Amylosen nach verschiedener Kochdauer. Kartoffelstärke. Konzentration 2 Proz., T = 120° C, 150 Volt, 15—18 Stunden.

Kochdauer in Stunden	1/2	1	3	5
Relative Amylosenmenge in Prozenten der Stärke	17,34—18,0	17,10—17,36	17,14—17,69	17,79

branen erfolgt die Trennung in nur zwei Phasen wesentlich rascher.

Bei der Elektrodekantation von Stärkekleistern und nicht übermäßig lang gekochten Lösungen entstehen Molekularaggregate (Molate, Mizellen). Der Grad der Ballung ist nach vielen unserer Beobachtungen von der Konzentration abhängig; von diesem Gesichtspunkte aus ist es leicht einzusehen, daß in konzentrierten Lösungen eine bestimmte Phosphorsäuremenge einen größeren Bruchteil der Stärkesubstanz im elektrischen Felde transportiert und in unserer Apparatur niederschlägt als in verdünnteren. Die mit Hilfe der Elektrodekantation bestimmte Amylosenmenge ist demnach bis zu einer gewissen Grenze konzentrationsabhängig (Tabelle IV).

Tabelle IV. Relative Menge der Amylosen bei verschiedener Konzentration der Stärkelösung. Kartoffelstärke. Kochtemperatur 120° C, 150 V, Dauer der Dekantation 15—18 Stunden.

Konzentration der Stärkelösung in Prozenten		1	2	3
Relative Amylosenmenge bei einer Kochdauer von Stunden	1/2	19,82—20,30	17,08—18,00	13,47—14,85
	1	20,08—20,20	17,10—17,36	13,94—15,35
	3	19,90	17,14—17,69	14,60—14,72
	5	22,12	17,79	15,54
	7	21,25—21,60		

Diese Tatsachen verdienen bei der Gewinnung der Amylosen ein besonderes Augenmerk. Hat man genügend Stärke zur Verfügung — und dies ist bei den gewöhnlichen Stärken immer der Fall — arbeitet man vorteilhaft mit konzentrierten Lösungen, da man hierbei in einem Elektrodialysator und innerhalb einer bestimmten Zeit eine größere Amylosenmenge gewinnt (Tabelle V).

Tabelle V. Ausbeute an Amylosen bei Verwendung verschieden konzentrierter Stärkelösungen. Kartoffelstärke 1/2 Stunde auf 120° C erhitzt.

Konzentration in Prozent	1	2	3
Aus 1 Liter Stärkelösung erhaltene Amylosenmenge in Gramm	2	3,5	4,2

Handelt es sich um seltene Stärken, wird man nach verdünnten Lösungen greifen.

Der Elektrodekantation der P-haltigen Stärkekompenente sind indeß Grenzen gesetzt. Ist die Teilchengröße unter ein bestimmtes Maß gesunken, so werden sie nicht mehr niedergeschlagen. Die Sole von löslicher Stärke Lintner, deren mittlere Molatgröße zwischen 10 und 20000 liegt und dessen P_2O_5-Gehalt nur um ein geringes kleiner ist als bei nativer Kartoffelstärke, verteilt sich zum Beispiel nach 1/2stündigem Lösen bei 120° C bei der Elektrodialyse auf 3 Schichten. Die oberste Schichte ist sehr schwach gelb und klar, die mittlere Schichte leicht braun und klar, die untere aber stark trüb. Am phosphorreichsten ist hier die Mittelschichte; trotz eines größeren Phosphorgehaltes werden wegen der feineren Verteilung die Stärketeilchen dieser Phase langsamer dekantiert als die phosphorärmeren, aber gröberen Teilchen der unteren Schichte (Tabelle VI).

Tabelle VI. Elektrodekantation 500 Stunden gemahlener Stärke (2 Proz. 1/2 Stunde bei 120° C gelöst).

	Oberste	Mittlere Schichte	Unterste
Konzentration in Proz.	1,18	4,57	6,92
P_2O_5 in 100 g Trockensubstanz	0,032	0,203	0,055

Die Entmischung bleibt auch aus, wenn bei nicht verminderter Teilchengröße der P-Gehalt unter einen Grenzwert sinkt. Dieser liegt bei der relativen Phosphormenge von 1 Grammatom P je 237000 g Stärkesubstanz (24).

Tabelle VII. Elektrodialytische Zerlegung einer 6 Stunden auf 120° C erhitzten 2proz. Amylopektinlösung.

Tiefe der Schichte unter dem Niveau cm	1	2	3	4	5	6	7
Trockensubstanz in Prozenten	2,40	2,83	2,98	3,14	3,53	3,77	4,97
$10^5 \cdot k$*)	0,42	0,35	0,52	0,65	0,69	0,91	1,10
Jodfarbe wenig Jod	blau		violett blau	violett			
„ überschüssiges Jod	violett		violett				
Mittlere Molatgröße			136000		173000		
P_2O_5 in Prozenten der Trockensubstanz	0,00		0,009			0,015	

*) Leitfähigkeit der Lösung nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers (2 bis $3 \cdot 10^{-6}$).

5. Trennung nach verschiedenem P-Gehalt.

Hat man durch abwechselndes Druckkochen und Elektrodialysieren die Hauptmenge des Phosphors aus der Kartoffelstärke entfernt, so bemerkt man mit freiem Auge keine Schichtung mehr; pipettiert man jedoch aus verschiedenen Höhen der Elektrodialysierzelle die Stärkelösung ab, so ergeben sich ähnliche Unterschiede zwischen verschieden hoch gelegenen Schichten. Von oben nach unten steigt die Konzentration an, die Jodfarbe geht von blau nach violett und der Phosphorgehalt steigt. Als Beispiel führe ich in Tabelle VII die elektrodialytische Zerlegung einer 6 Stunden auf 120° C erhitzten zweiprozentigen Kartoffelamylopektinlösungen.

6. Fraktionierung der Stärkelösungen.

Die Elektrodekantation ermöglicht ferner eine Aufteilung der Stärke auf mehrere Fraktionen. Man erhitzt zu diesem Zwecke das zunächst erhaltene Amylopektin nach dem Verdünnen mit Wasser einige Stunden auf 120° C, elektrodekantiert, wäscht den Gelanteil mit Wasser, erhitzt ihn wieder unter Druck und setzt die Prozedur so lange fort, bis eine elektrodialytische Abscheidung nicht mehr erfolgt. Man erhält im Laufe dieses Vorganges eine Reihe nebeneinander bestehender Sole und Gele, die sich als verschieden erwiesen haben. Durch ihren Vergleich konnte das interessante Problem der Erythrokörper aufgerollt werden. Der meist gebrauchte Fraktionierungsgang war folgender. Ein 2proz. Kleister wurde $^1/_2$ Stunde auf 120° C erhitzt, aus der Lösung das Amylopektin elektrodialytisch abgeschieden, auf 2 Proz. Trockengehalt verdünnt, neutralisiert, 1 Stunde auf 120° C erhitzt, wieder elektrodialysiert und so fort, bis alle Substanz in Solform vorliegt. Die hintereinander erhaltenen Sole bezeichneten wir als Sol I, II, III usf. und die mit ihnen koexistierenden Gele als Gel I, II, III.

Das Sol I enthält bei guter Kartoffelstärke nur Amylokörper; wird das Gel I vor dem Druckkochen gut gewaschen, beobachtet man beim Sol II schon eine violettrote Jodfarbe, die höheren Sole sind mehr oder weniger typische Erythrosole. Die Konzentration der einzelnen Sole ist von der Stärkeart, aber auch von der Qualität der betreffenden Stärke abhängig. Einen sehr großen Einfluß auf die in den höheren Solen auftretenden Substanzmengen hat auch die Reaktion der Amylopektinlösung.

Da bei der Elektrodialyse aus dem Kartoffelamylopektin die Kationen auswandern, wird es sauer. Kocht man es dann ohne vorherige Neutralisation in absolut resistenten Gefäßen (Platin, Quarz), so beschleunigt die eigensaure Reaktion die Peptisation (möglicherweise auch eine in kleinem Ausmaße verlaufende Hydrolyse), und man findet nach verhältnismäßig kurzer Kochdauer viel Stärkesubstanz in einer elektrodialytisch nicht fällbaren Form vor.

Wir arbeiteten meist in Gefäßen aus Reinnickel. Bei der hohen Temperatur stumpft das Metall die Säure teilweise ab, der Übergang des Amylopektins in eine nicht fällbare Zustandsform geht langsamer vor sich (Tabelle VIII).

Tabelle VIII. Verteilung der Stärkesubstanz auf einzelne Sole. Stärkelösung 2 Proz., Temperatur 120°C.

Sol Nr.	Gesamte Kochdauer in Stunden	Von 100 g Stärke treten im Sol auf Gramm	
		Kartoffelstärke	Weizenstärke
I	$^1/_2$	19	26
II	$1^1/_2$	16	26
III	$3^1/_2$	17	13
IV	$5^1/_2$	14	15
	Zusammen	66	80

Neutralisiert man jedoch die jeweils anwesenden Gelphasen vor dem Druckkochen gegen Phenolphthalein (Tüpfelprobe), so sind die einzelnen Sole noch substanzärmer (Tabelle VIII).

Tabelle IX. Verteilung der Kartoffelstärke auf einzelne Sole beim Kochen scharf neutralisierter Amylopektine. Kochtemperatur 120° C.

Fraktion	Gesamtkochdauer	Volumen ccm	Konzentration Proz.	Im Sol anwesend Gramm	Proz.
Konzentration der Stärkelösung 3 Proz.					
I	$^1/_2$	950	0,50	4,75	15,8
II	$3^1/_2$	800	0,48	3,84	12,8
III	$6^1/_2$	660	0,29	1,91	6,3
IV	$9^1/_2$	600	0,24	1,44	4,8
			Zusammen	11,94	39,7
Konzentration der Stärkelösung 0,5 Proz.					
I	$^1/_2$	1944	0,164	3,188	31,88
II	$3^1/_2$	1640	0,040	0,656	6,56
III	$6^1/_2$	1110	0,040	0,444	4,44
			Zusammen	4,288	42,88

Man hat es daher in der Hand, durch Variation der Arbeitsbedingungen die eine oder die andere Zustandsform der Stärkesubstanz anzureichern.

7. Elektrodekantation verschiedener Stärken.

Die eben angeführten Gesetzmäßigkeiten gelten für die Kartoffelstärke. Bei anderen Stärken verläuft die Phasentrennung anders (17) (Tabelle X).

Tabelle X. Aussehen der Amylopektinphase und der Trennungsebene bei verschiedenen Stärken. Konzentration 2 Proz. 1 Stunde auf 120° C erhitzt, 4 Stunden elektrodialysiert.

Stärke	Trennungsebene	Amylopektin
Kartoffel	scharf	etwas opak, schleimig
Herbstzeitlose	scharf zur Anode ansteigend	gelblich trüb
Marantha	ziemlich scharf	ziemlich klar,
Mannihot	ziemlich scharf	stark opak, rötlich durchscheinend
Curcuma	keine rechte Trennungsfläche	gelb opak, flockig
Roßkastanie	nicht sehr scharf	weißlich trüb, flockig
Weizen	nicht sehr scharf	milchig weiß
Mais	allmählicher Übergang	ganz trüb, weiß
Reis	undeutlich	ganz trüb, weiß

Lösungen der zur Kartoffelgruppe gehörenden Stärken entmischen sich rasch und glatt; bei den Stärken der Weizengruppe aber verläuft die Phasentrennung nur äußerst träge. Die Ursache liegt in dem Umstande, daß die Stärke der erstgenannten Gruppe ionogene Phosphorsäuregruppen in mehr oder minder großer relativer Menge enthalten und reichliche elektrische Ladungen tragen, die Stärken der zweiten Gruppe aber einen schwach geladenen P—N-Paarling oder freie Amylosen enthalten. Bei der Weizenstärke beobachtet man ab und zu sogar einen Ladungswechsel. Extrem gereinigte Weizenstärke wandert unter Umständen zum negativen Pol, und die Trennungsebene steigt an der Kathodenmembrane empor. Es herrscht hier die durch die N-haltigen Atomgruppen bedingte + Ladung vor.

Lösungen mit ultravioletten Strahlen, zum Teil peptisierter Weizenstärke, zeigen aber ein besonders merkwürdiges Bild (21). Hier drängt sich die Solphase gegen die Anodenmembrane, die Gelphase liegt teilweise am Boden der Küvette, teilweise ist sie an die Kathodenmembrane gepreßt und teilweise schwimmt sie oben auf der Lösung, so daß sie eine halbzylindrische Hülle um die Solphase bildet (Fig. 9).

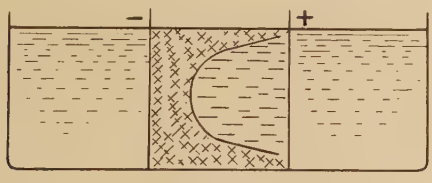


Fig. 9

Dieses Phänomen wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Solsubstanz dieser Stärke feiner dispers, reicher an Phosphor und ärmer an Stickstoff ist als die Gelsubstanz (0,088 gegen 0,033 Proz. P_2O_5) und bei der Elektrophorese der letzteren vorauseilt.

Die Amylosenanteile verschiedener Stärken unterscheiden sich voneinander nur im Grade ihrer Opazität; große Unterschiede aber finden sich in unteren Schichten. Die Amylopektinphasen verschiedener Stärken haben ein verschiedenes Aussehen, sie unterscheiden sich in der Konsistenz, in den elektrochemischen Merkmalen und in der Natur der Begleitelektrolyte sehr (17, 20, 23) voneinander (Tabelle X). Auf diesen Unterschieden aufbauend, konnten wir schließlich eine befriedigende Theorie der Stärken verschiedener Pflanzen aufbauen.

7. Elektrodekantation der Amylosen.

Auch die Amylosen sind dem Lösungsmittel gegenüber negativ geladen, doch zeigen die bei der Elektrodekantation der unter Druck gekochten Kartoffelstärkelösungen erhaltenen Amylosen-Sole (mit 0,3—0,5 Proz. Trockengehalt) nach dem Entfernen des Amylopektins in der Elektrodialysierzelle keine weiteren Veränderungen. Bei gealterten oder durch Einengen konzentrierten und koagulierten Solen wird das Absetzen des Koagulums beschleunigt. Eine besonders interessante Erscheinung aber beobachteten wir bei der Elektrodialyse von Amylosensolen, welche durch Gefrieren zur Koagulation gebracht wurden (22). Die geflockten Amylosen wurden mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen und in Wasser zu einem 0,35proz. Sol gelöst. Hierzu war ein $^1/_2$stündiges Erhitzen auf 138° C erforderlich. In der Hitze ist dieses Amylosensol klar, in der Kälte trübt es sich. Bei der Elektrodialyse mit 300 Volt Spannung sammeln sich an der vertikalen Anodenmembrane bis $3^1/_2$ cm lange Nadeln, welche über die ganze Anodenmembran verteilt sind und waagrecht in der Flüssigkeit liegen. Die Flüssigkeit ist völlig klar (Fig. 10).

Fig. 10

Es kommt bei der Elektrophorese dieser Stärkesubstanz wegen der Konzentrationssteigerung also zu einer Koagulation der Amylosen, welche sich nadelförmig anordnen; da diese Nadeln die + Ladung der Membran übernehmen, erfolgt die elektrische Neutralisation des zuwandernden Polysaccharides schon an der Spitze der Nadel, woselbst die weitere Koagulation erfolgt; so wachsen die Nadeln gegen die Kathode weiter. Ein chemischer Unterschied zwischen der gefällten und gelösten Substanz wurde hier nicht beobachtet.

8. Elektrodialytische Anreicherung phosphorhaltiger Abbauprodukte.

Wenn der Abbauprozeß der Stärke weit genug geführt wird, durchdringt die Stärkesubstanz die Pergamentmembranen. Im Elektrodialysierapparat findet man in solchen Fällen im Anodenraum neben dem anorganischen Phosphation auch Organophosphorsäuren. Aus einer durch Ultraviolettbestrahlung peptisierten Kartoffelstärke reicherten wir auf diese Weise eine Organophosphorsäure mit 3,26 Proz. P_2O_5 an (21).

9. Elektrodialyse in der Hand anderer Forscher.

Die großen Vorteile, welche die Elektrodialyse für die Reinigung und Fraktionierung der Stärkesubstanzen gebracht hat, wurden allnählich von anderen Forschern erkannt und ausgewertet. T. C. Taylor und seine Mitarbeiter (28, 29) bedienten sich des in Fig. 6 abgebildeten Apparates zur Dekantierung eines Stärkeanteiles. Sie nannten die sich abscheidende Komponente α-Amylose und die im Sol verbleibende β-Amylose. Da sie in quantitativer Hinsicht vielfach andere relative Mengen dieser beiden Stärkeanteile fanden als wir, lohnt es sich, ihre Arbeitsweise mit der unsrigen zu vergleichen. T. C. Taylor und H. A. Iddles (28) reinigten die native Stärke mit alkoholischer Salzsäure. Sie geben an, daß ein kleiner Säurebetrag nach dem Wegwaschen noch in der Stärke verblieben war. Das

Material wurde bei 40° C in starker Rhodanammonlösung gelöst, mit Alkohol gefällt, gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Durch die Vorbehandlung mit Säure wird die Stärke verändert; sie gibt weniger viskose und durch Kollodium filtrable Sole. Der elektrodialytisch noch fällbare Anteil ist dann nurmehr gering (Tabelle XI).

Tabelle XI. Elektrodekantation mit alkoholischer HCl gewaschener und mit Rhodanammon verkleisterter Stärke. Dauer der Elektrodialyse 4—7 Wochen.

	Solanteil (β-Amylose)	Dekantierter Anteil (α-Amylose)
	in Prozenten der Stärke	
Mais	86	14
Reis	83,5	16,5
Kartoffel . . .	98,2	1,8

Bei der Maisstärke gehen die organisch gebundenen Fettsäuren quantitativ in das Elektrodekantat (α-Amylose), bei der Kartoffelstärke aber sind sie in beiden Fraktionen verteilt.

Wird die Stärke jedoch ohne Säurevorbehandlung mit Rhodanammon verquollen und nach dem Abdialysieren des Salzes elektrodialysiert, so findet man die gleichen quantitativen Beziehungen wie beim Lösen im heißen Wasser (Amylosen 15 Proz., Amylopektin 85 Proz.).

K. Freudenberg und W. Rapp (5), welche diese Verquellungsmethode benutzten, haben den großen Wert der elektrodialytischen Stärkefraktionierung erkannt. Sie schreiben: „Wir machen den Vorschlag, daß sich die Chemiker und Biochemiker der Stärke und Amylasen auf diese oder eine ähnliche Fraktionierung einigen. Dadurch würde viele unnütze Arbeit erspart."

Im Jahre 1935 hat Yukitiko-Nakamura (7) im Pauli'schen Elektrodialysierapparat Stärken von 11 Pflanzenarten untersucht. Seine Beobachtungen decken sich im wesentlichen mit unseren Angaben. Ein Teil von Phosphor und Stickstoff dialysiert aus, die Hauptmenge an Phosphor wandert als organische Phosphorverbindung zur Kathode. Nakamura konnte aus einigen Stärken durch die Elektrodialyse auch reduzierende Substanzen abtrennen.

Vor kurzem haben O. E. Stamberg und C. H. Bailey (27) den Amylopektingehalt in 5 verschiedenen Sorten von 84 Stunden gemahlener Weizenstärke nach dem Lösen in siedendem Wasser bestimmt. In allen Fällen betrug die relative elektrodialytisch niedergeschlagene Amylopektinmenge 15—17 Proz. der Gesamtstärke. Diese Fraktion enthält fast den ganzen Phosphor der Stärke.

Praktisch gleich sind die Ergebnisse der Fraktionierung von O. Dahl (3).

10. Elektrodialyse als analytischer Behelf.

Im Laufe der Zusammenarbeit mit stärkeverarbeitenden Industrien habe ich mit bestem Erfolge das Verhalten der Lösungen einzelner Stärken bei der Elektrodialyse auch zur Bewertung der einzelnen Stärkesorten benutzt. Die relative Amylopektinmenge erstklassiger Kartoffelstärke, das Aussehen und die Konsistenz der elektrodekantierten Amylopektinphase sind so typisch, daß ein geübter Beobachter mit Leichtigkeit aus ihnen weitgehende Schlüsse über die Qualität der betreffenden Stärke vornehmen kann.

Schrifttum.

1. F. Blank und E. Valkó, Biochem. Z. **195**, 220 (1928).
2. H. de Bruijn und S. A. Troelstra, Kolloid-Z. **84**, 192 (1938).
3. O. Dahl, Svensk kem. Tidskr. **51**a, 219 (1939); Kolloid-Z. **92**, 70 (1940).
4. Ch. Dhéré, Kolloid-Z. **41**, 243 (1927).
5. K. Freudenberg und W. Rapp, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2041 (1936).
6. R. M. Hixon und V. D. Martin-Ames, Ind. Engng. Chem. Analyt. Edit. **11**, 395 (1939).
7. Yukihiko Nakamura, J. Fac. Agric., Hokkaido Imp. Univ. **38**, 2 (1935).
8. C. Nučič, Arch. Hemiju Farmaciju **10**, 97 (1936).
9. Wo. Pauli, Anz. Akad. Wiss. Wien (Januar **1923**).
10. Wo. Pauli, Biochem. Z. **152**, 355 (1924).
11. Wo. Pauli und E. Valkó, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1927).
12. P. H. Prausnitz und J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse in Flüssigkeiten (Dresden und Leipzig 1931).
13. S. Redfern, Cereal Chem. **15**, 712 (1938).
14. J. Reitstötter, Kolloid-Z. **43**, 35 (1927).
15. M. Samec, Kolloid-Beih. **4**, 132 (1912).
16. M. Samec, Kolloid-Beih. **8**, 33 (1916), Tabelle III.
17. M. Samec und H. Haerdtl, Kolloid-Beih. **12**, 281 (1920).
18. M. Samec und A. Mayer, Kolloid-Beih. **13**, 272 (1921).
19. M. Samec und A. Mayer, Kolloid-Beih. **16**, 89 (1922).
20. M. Samec, N. Minaeff und N. Ronžin, Kolloid-Beih. **19**, 203 (1924).
21. M. Samec, Kolloid-Beih. **23**, 377 (1926).
22. M. Samec, Biochem. Z. **218**, 249 (1930).
23. M. Samec und R. Klemen, Kolloid-Beih. **33**, 254 (1931).
24. M. Samec, Cereal Chem. **13**, 592 (1936).
25. T. J. Schoch, Dissertation (New York City 1933).
26. M. Spiegel-Adolf, „Elektrodialyse" in Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. III, Phys.-chem. Methoden, Teil B, Heft 4 (Berlin-Wien 1927).
27. O. E. Stamberg und C. H. Bailey, Cereal Chim. **16**, 309 (1939).
28. T. C. Taylor und H. A. Iddles, Ind. Engng. Chem. **18**, 713 (1926).
29. T. C. Taylor und R. P. Walton, Amer. chem. Soc. **50**, 3431 (1929).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Söllner, K., und J. Abrams-Minneapolis, Dep. of Physiol., **Neue Versuche über anomale Osmose.** (J. gen. Physiol. **24**, 1, 1940.)

Man erhält nicht die von J. Loeb (1918) beschriebene anomale Osmose, wenn man mit Membranen arbeitet, die aus verhältnismäßig reiner Nitrozellulose hergestellt sind. Ein Gehalt an sauren Verunreinigungen ist dazu notwendig. Durch Oxydation mit NaOBr lassen sich inaktive Membranen aktivieren. Steigert man die Oxydation, so können größere Wirkungen erzielt werden als die von Loeb beschriebenen. [In gleicher Richtung ist auch Ellinger's angebliches Modell der biologischen Lichtwirkung zu bewerten: Aus der Kollodiummembran werden durch Bestrahlung nitrose Gase freigemacht, und diese ändern die Permeabilität. Ref.] R. E. Lg.

Sano, J.-Tokyo, Univ. Chem. Inst., **Über die katalytische Zersetzung von Oxalsäure durch Platin-Sol.** (Bull. chem. Soc. Japan **15**, 196, 1940.)

Das Pt-Sol wurde gewonnen durch Dialyse von Pt-Karbonyl. Von den drei Stufenreaktionen:

$$\text{I. } C_2O_4H_2 + O_2 = 2\,CO_2 + H_2O_2,$$
$$\text{II. } H_2O_2 = H_2O + O,$$
$$\text{III. } C_2O_4H_2 + O = 2\,CO_2 + H_2O$$

verläuft die erste am langsamsten und bestimmt dadurch die Geschwindigkeit. [Ebenda S. 204: In einer N-Atmosphäre bleibt der Zerfall aus.] R.E.Lg.

Becker, H. E. R.-Rostock, Physik. Inst., **Zur Frage der Oberflächenviskosität.** Ann. Physik [5] **37**, 403, 1940.)

Bei der von Quincke 1861 gefundenen Wanderung von Gasbläschen in Wasser zur Anode hatte T. Alty (1924) die schwer deutbare Erscheinung gefunden, daß (im Gegensatz zur Elektrophorese fester Teilchen) die Wanderungsgeschwindigkeit der Gasblasen mit abnehmendem Durchmesser ein Maximum durchläuft. A. Klemm (1938) versuchte wenigstens den Aufstieg durch die Annahme zu deuten, daß die Flüssigkeit eine hochviskose dünne Oberflächenschicht ($\sim 10^4$ mal so groß wie die normale Viskosität des Wassers) besitzt. Diese Oberflächenviskosität wollte er (1939) durch die Dämpfung kurzer, stehender Kapillarwellen bestimmen.

Becker zeigt, daß die Meßtechnik von Klemm zum Nachweis des erwarteten Effektes nicht ausreicht. Das Verfahren von Becker (1939) der Amplitudenmessung von Kapillarwellen (Lichtbeugung daran) ergibt nach weiterer Vervollkommnung keinerlei anomale Dämpfung an Wasser (auch gealteter Oberfläche) und Quecksilber. Die Amplituden klingen rein exponentiell ab. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Gortner, R. A., und C. Hamalainen-St. Paul, Minn., **Eiweißfilme und Verhalten roher Stärke gegenüber Diastase.** (Cereal Chem. **17**, 378, 1940.)

Modellversuche weisen darauf hin, daß Eiweißfilme die rohe Stärke vor dem Diastase-Angriff schützen. R. E. Lg.

Harrington, R. A., und H. R. Nelson-Akron, Ohio, **Untersuchungen mit Elektronenbeugung von anodisch abgeschiedenen dünnen Schichten.** (Metals Techn. **7**, Nr. 2, 1940.)

Das auf reinem Al aus Oxalsäure, H_2SO_4, H_3PO_4 oder NH_4OH anodisch erzeugte Oxydhäutchen wird hier als amorph angesprochen, wenn es bei Zimmertemperatur entstanden war, die bei 80° C entstandene als sehr feinkristallin. Die α-Al_2O_3-H_2O-Schicht, welche man durch Behandlung mit Wasser von 80° C erhält, geht beim Erhitzen auf 650° C in γ-Al_2O_3 über, während sich die erstgenannten Schichten dabei kaum ändern. R. E. Lg.

Yamaguchi, Sh.-Tokyo, **Eine Untersuchung über amorphe Filme durch Elektronenbeugung. III.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **38**, 100, 1940.)

Die kolloiden Teilchen, welche sich in der übersättigten Lösung unmittelbar vor der Bildung von $ZnBr_2 \cdot 2\,H_2O$- oder $ZnCl_2$-Kristallen bilden, haben einen Durchmesser von 3 bis 5 mμ. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Mark, H., und R. Simha, **Viskosität und Molekularstruktur.** (Nature [London] **145**, 571, 1940.)

Die Übersicht über die Theorien und ihre Ergebnisse, die sich nach Verlassen der ausschließlichen Kugelgestalt der Teilchen entwickelten, schließt mit dem Bekenntnis, daß die molekulare Deutung der Viskosität noch am Anfang ihrer Entwicklung steht. Eine Erleichterung der Deutung ist erfolgt, seitdem man die Moleküle der Hochpolymeren als elastisch, rollbar und knäuelbar ansieht. R. E. Lg.

Rothen, A.-New York, Rockefeller Inst. med. Res., **Molekulargewicht und Elektrophorese von kristalliner Ribonuklease.** (J. gen. Physiol. **24**, 209, 1940.)

Das nach Kunitz (1940) hergestellte Protein (das bei der Elektrophorese keine Verunreinigung anzeigt) hat seinen isoelektrischen Punkt bei p_H 7,8. Beim Ultrazentrifugieren zeigt sich nur eine einzige Grenzzone, so daß das Molekulargewicht des gelösten Proteins einheitlich sein muß. Elektrophorese ergibt ein Molekulargewicht von 12 700. Auch Ultrazentrifugierung und Diffusion zeigen ein solches in der Gegend von 13000 an. — Dieses niedere Molekulargewicht eines Proteins kann die Lehre von Svedberg (Kolloid-Z. **87**, 183, 1939) erschüttern, wonach Stoffe vom Molekulargewicht 17 600 als Bausteine der Proteine aufgefaßt werden sollen. R. E. Lg.

Ebbecke, U., und R. Haubrich, Physiologisches Institut Bonn, **Über das Viskositätsverhalten von Faden- und Kugelmolekülen, insbesondere Glykogen und Stärke, in komprimierten Flüssigkeiten.** (Biochem. Z. **303**, 242, 1939.)

Zur Viskositätsmessung einer Reihe biologisch bedeutungsvoller Flüssigkeiten bedienen sich die Verff. einer selbstkonstruierten Viskosimeterbombe mit zwei, im Abstand von 5 cm übereinander angebrachten Fensterpaaren, durch die das Fallen geeichter Kugeln in einem Höppler-Viskosimeter beobachtet werden kann. Aus den gefundenen Fallzeiten werden unter Berücksichtigung von Temperatur und spezifischem Gewicht die Viskositätswerte der Flüssigkeiten bei einem Druck von 800 Atm. in Zentipoise bestimmt und mit der Viskosität der ungedrückten Flüssigkeit verglichen. Wie am Beispiel der Glukose gezeigt wird, kann die bei reinem Wasser durch den Druck hervorgerufene Viskositätserniedrigung durch eine 5proz. Glukoselösung noch nicht kompensiert werden. Bei einer 5proz. kolloiden Glykogenlösung ist die Ausgangsviskosität etwas höher, sie wird aber durch den hohen Druck nicht wesentlich gesteigert. Dagegen wird bei Stärke schon in 2,5proz. Lösung durch einen Druck von 800 Atm. eine Viskositätserhöhung auf das Doppelte beobachtet. Diese starke Kompressionsbeeinflußbarkeit wird in Zusammenhang gebracht mit der Fadengestalt des Stärkemoleküls, das sich von dem als Sphärokolloid vorliegenden Glykogen auch in seiner spezifischen Viskosität unterscheidet. Die Staudinger'schen Vorstellungen über die Gestalt von Stärke und Glykogen finden somit eine Bestätigung in der Viskositätszunahme bei starker Kompression, die nur bei Molekülen mit langen Kohlenstoffketten infolge ihrer gesteigerten gegenseitigen Behinderung in der Bewegung, nicht aber bei Kugelmolekülen in Erscheinung tritt.

Der fermentative Abbau der Stärke bewirkt, wie ebenfalls gezeigt werden kann, eine Abnahme der Druckbeeinflußbarkeit. Dagegen ist die im Laufe einer längeren Beobachtungszeit eintretende Spontanpolymerisation des flüssigen Monostyrol von einer Zunahme der Druckbeeinflußbarkeit begleitet.

Bei Kuhmilch und anderen Eiweißlösungen, wie Eigelb und Fischleim, ist der Druckeffekt geringfügig, sehr groß jedoch ist er bei aromatischen oder aliphatischen Ölen. Sch.

Ebbecke, U., Physiologisches Institut Bonn, **Über die Gerinnung eines Kieselsäuregels im Vergleich zur Plasmagerinnung.** (Biochem. Z. **304**, 165, 1940.)

Fügt man zu einer Wasserglaslösung steigende Mengen HCl, so erfolgt die Erstarrung zu einem Gel am schnellsten im Umschlagspunkt für Phenolphthalein. Die Erstarrungszeit steigt von ihrem Minimum nach der Seite höherer Säurekonzentration plötzlicher und stärker an als nach der Seite der geringeren Konzentration. Die auftretenden Schwankungen der Erstarrungszeit bei der Kieselgerinnung liegen zwischen Tagen und Sekunden und entsprechen somit den bei experimenteller bzw. pathologischer Blutgerinnung beobachteten Schwankungen der Gerinnungszeit. Wie bei der Blutgerinnung hat der Salzgehalt auch auf die Gerinnungsgeschwindigkeit des Kieselgels einen starken Einfluß. Im alkalischen Bereich der Kieselgerinnung kann durch ausreichende Mengen NaCl oder durch erheblich kleinere Konzentrationen von $CaCl_2$ oder $AlCl_3$ eine starke Gerinnungsbeschleunigung hervorgerufen werden. Verfolgt man den Verlauf der Trübungszunahme bei seitlich einfallendem Licht vor dunklem Hintergrund während des Erstarrungsvorganges eines Kieselgels, so sieht man, daß das Minimum der Gerinnungszeit mit dem Trübungsmaximum nicht zusammenfallen. In Gegenwart von Salzen wird ein höherer Grad der Undurchsichtigkeit erreicht als bei deren Abwesenheit. Ferner wird im schwachsauren Bereich eine feste Erstarrung erzielt, ohne daß eine nennenswerte Trübung auftritt. Auch bei der Blutgerinnung wird die Trübung als eine Nebenerscheinung betrachtet, die mit der Erstarrung selbst nichts zu tun haben braucht.

Da der Gerinnungsvorgang eine kontinuierlich fortschreitende Reaktion darstellt, die durch Registrierung des Erstarrungspunktes oder Trübungsmaximums nur ausschnittsweise erfaßt wird, wird der Gesamtverlauf der Kieselgerinnung auch mit Hilfe von Viskositätsmessungen nach dem Prinzip von Höppler untersucht. Hierbei zeigt sich, daß zunächst die Viskosität gleichbleibt, dann allmählich und schließlich mit größter Beschleunigung zunimmt, ein Vorgang, der sich auch bei der Entstehung eines Plasmagels abspielt. Besonders anschaulich läßt sich der gesamte Gerinnungsvorgang mit Hilfe einer photometrischen Meßmethode (vgl. Ebbecke und Knüchel, Pflügers Arch. **243**, 54, 1939) registrieren, durch die mit Hilfe zweier Photozellen und zweier angeschlossener Galvanometer gleichzeitig die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit und die Streulichtzunahme verfolgt werden kann. Auch hier ergibt sich bei der Erstarrung des Kieselgels wie bei der Plasmagerinnung derselbe S-förmige Verlauf der Kurven, durch den eine der Trübung vorausgehende Vorbereitungszeit, eine darauffolgende nach Art einer Autokatalyse verlaufende Selbstbeschleunigung und schließlich eine durch Materialerschöpfung eintretende Verlangsamung angedeutet werden. Bei der Kieselgerinnung bildet sich schließlich nach Stunden und Tagen unter dem Einfluß der Synärese ein weißes Koagulum, das dem retrahierten Blutkoagulum ähnelt.

Den vorstehend erwähnten Gemeinsamkeiten im Verlauf der Kieselgel- und der Blutgerinnung schließen sich einige ebenfalls übereinstimmende Beobachtungen bei der ultramikroskopischen Untersuchung der beiden Vorgänge an. Die Erstarrung des Kieselgels wird hierbei als eine „Körnchengerinnung" erkannt, die der Gerinnung mancher Blutarten der Wirbellosen oder der Gerinnungsform eines mit gerinnungshemmenden Substanzen versetzten Säugetierplasmas entspricht, und von der normalen Gerinnung des letzteren, die bekanntlich mit Nadelbildung einhergeht, verschieden ist.

Im Gegensatz zur Plasmagerinnung ist die Kieselgelbildung durch chemische und Röntgenanalyse weitgehend aufgeklärt. Wir wissen, daß der allmählichen molekularen Umwandlung beim Kieselgel ein Polymerisationsprozeß zugrunde liegt. Die Kieselsäure liegt bereits in der Solform als kolloides anorganisches Makromolekül der Formel $(SiO_2)n$ vor, wobei n größer als 800 und wahrscheinlich kleiner als 1600 ist. Sie bleibt in alkalischem oder genügend sauerem Milieu in Lösung, weil infolge der Wasserdipolbindung und elektrischer Aufladung durch Ionendissoziation oder Adsorption ein Zusammentreten der Kieselsäureteilchen zu größeren Aggregaten erschwert wird. In neutralem oder schwach saurem Milieu ist dagegen eine unter Wasserabspaltung verlaufende Polymerisation der Kieselsäuremoleküle begünstigt. Dieselbe

nimmt Zeit in Anspruch und bewirkt im Verlaufe der „Alterung" eine fortgesetzte Viskositätszunahme und schließlich die Bildung unlöslicher Reaktionsprodukte. Wie aus Röntgendiagrammen gealterter Kieselgele ersichtlich, bestehen oft Anzeichen für eine Anwesenheit kristalliner Kieselsäure, so daß eine enge Beziehung zwischen Polymerisation und Kristallisation angenommen werden kann. Es besteht nun die Möglichkeit, daß sich an den makromolekularen Kohlenstoffketten des Fibrinogeneiweißes reaktionskinetisch ähnliche Vorgänge abspielen wie bei den Silizium-Sauerstoffketten des Graham'schen Kieselsäurehydrosols. Sch.

Mellander, O., Medizinisch-chemisches Institut Upsala, **Elektrophoretische Untersuchung von Kasein.** (Biochem. Z. **300**, 240, 1939.)

Untersucht man nach dem Verfahren von Linderström-Lang aus Kuhmilch hergestelltes Kasein mit dem Elektrophoreseapparat von Tiselius, so beobachtet man bei verschiedenen Präparaten mit stets gleichem Verhältnis P:N = 0,053 drei verschieden schnell wandernde Komponenten. Es gelang, die am leichtesten bewegliche α-Komponente sowohl aus Maleinsäurepuffer von p_H 6,14 wie aus Boratpuffer von p_H 8,6 zu isolieren. Aus Boratpuffer konnte auch die am wenigsten bewegliche γ-Komponente für sich abgeschieden werden. Die Analyse der beiden Kaseinfraktionen ergab für das α-Kasein ein Verhältnis P:N = 0,63, während die nur in sehr geringer Menge erhaltene γ-Komponente sich durch ein sehr geringes Verhältnis P:N von nur 0,003 auszeichnete. Die drei verschieden zusammengesetzten Kaseinkomponenten wurden auch bei der elektrophoretischen Untersuchung von gegen NaCl-Lösung dialysierter Kuhmilch angetroffen. Außer ihnen wurde eine vierte Komponente, das Laktalbumin, gefunden, das mit einer zwischen dem α-Kasein und dem β-Kasein liegenden Geschwindigkeit wandert. Sch.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Butler, J. A. V.-Princeton, **Die Verwendung der Löslichkeit zur Kennzeichnung der Reinheit von Proteinen.** (J. gen. Physiol. **24**, 189, 1940.)

Mit steigenden Konzentrationen von $MgSO_4$ ließ sich keine Fraktionierung bei der Kristallisation von Chymotrypsinogen erzielen. Jedoch ergab sich der Gehalt an einer kleinen Menge einer Verunreinigung, welche die Löslichkeit des Proteins beeinflußte. Bei dem gereinigten Präparat ist die Löslichkeit (nachdem einmal die feste Phase aufgetreten war) unabhängig von der Menge des Bodenkörpers (im Gegensatz zu Hardy 1905 und Mellanby 1905) bei Serumproteinen und Sörensen 1917 an Eialbumin. — Die in der ersten Fraktion auftretende Verunreinigung hat kaum Einfluß auf die anderen Eigenschaften des Proteins. R. E. Lg.

Schmidt, H. G., Medizinische Universitätsklinik Erlangen, **Untersuchungen über die Eisen-Phenanthrolin-Verbindung. (Ein Beitrag zur Methodik der Serumeisenbestimmung.)** (Biochem. Z. **305**, 104, 1940.)

Unstimmigkeiten bei der Bestimmung des Serumeisens nach der Methode von Heilmeyer entstehen, wie die Untersuchung ergibt, dadurch, daß die Farbintensität des Eisenphenanthrolins vom Überschuß der zum Ansäuern benutzten Schwefelsäuremenge abhängig ist, die zur Farbentwicklung nach der Neutralisation mit NH_3 zugefügt wird. Es ist daher geboten, bei dem Ansäuern mit $n/_2H_2SO_4$ nicht willkürlich zu verfahren, sondern den Leerversuch und das Serumfiltrat zunächst mit NH_3 bis zum Umschlagspunkt genau zu titrieren und dann eine stets gleiche Überschußmenge $n/_2H_2SO_4$ (0,08 ccm zu 1 ccm Serumfiltrat) vor der Zugabe von Hydrochinon und Phenanthrolin zu verwenden. Sch.

Schöberl, Alfons, und Paul Rambacher, Chemisches Institut Würzburg, **Über die Reinigung des Labfermentes durch chromatographische Adsorption.** (Biochem. Z. **305**, 223, 1940.)

Verff. beschreiben ein sehr wirksames Reinigungsverfahren für Lab-Handelspräparate. Zunächst wird eine beträchtliche Menge unwirksamer Begleiteiweißstoffe durch Dialyse ausgefällt und abgeschieden. Es folgt eine chromatographische Adsorptionsanalyse der mit Milchsäure auf p_H 4,0 eingestellten Fermentlösung an Al_2O_3. Zum Entwickeln wurde eine 0,15 mol. Phosphatpufferlösung von p_H 5,6 benutzt, wobei zwei bräunlich gefärbte Substanzen als scharf begrenzte Ringe abwandern. Die wirksamsten mittleren Schichten werden mit Phosphatpuffer vom p_H 7 eluiert. Das Eluat ergibt nach erneuter Dialyse mit 1 ccm (1,06 mg) für 50 ccm Milch bei 40° eine Gerinnungszeit von 78 Sekunden. Die gereinigte Lablösung zeigt noch Biuret- und Diazoreaktion. SH-Glutathion wirkt nicht aktivierend. Papain zerstört die Wirksamkeit. Sch.

Jendrassik, L., und A. Polgar, Medizin. Klinik Pécs, Ungarn, **Beiträge zur Photometrie von Stickstoff, Eiweiß und Eiweißfraktionen.** (Biochem. Z. **305**, 237, 1940.)

Die auf der Nessler-Methode beruhende photometrische Stickstoffbestimmungsmethode nach Jendrassik und Cleghorn (Klin. Wschr. **13**, 450, 1934; Biochem. Z. **274**, 189, 1934) wird durch Verwendung von Violettlicht der Quecksilberlampe (Filter Hg 436), bei welchem Extinktion und Konzentration in linearer Abhängigkeit stehen, verbessert. Gleichzeitig wird die Stickstoffmethode für Mikro-, Halbmikro- und Makroeiweißbestimmungen ausgearbeitet. Sch.

Schmidt, H. W., Patholog. Institut der Charité, Berlin, **Polarographische Untersuchungen über Beziehungen der Ultraviolettstrahlenwirkung zur Konzentration von Eiweißlösungen.** (Biochem. Z. **306**, 167, 1940.)

Mit Ultraviolettlicht bestrahltes unverdünntes menschliches Serum ergibt erst nach 4—5stündiger Bestrahlung einen polarographisch nachweisbaren Effekt, der sich in einem allmählichen Anstieg der beiden Proteinstufen des Polarogramms ausprägt. Derselbe soll durch ein vermehrtes Freiwerden von Sulfhydrylgruppen aus dem Eiweißmolekül bewirkt werden. Bei gleichem Abstand vom Brenner und gleicher Bestrahlungszeit nimmt die Stufenerhöhung mit abnehmender Eiweißkonzentration zu. Die Ultraviolettstrahlen wirken also mit zunehmender Verdünnung stärker auf Eiweiß ein. Bei 1 Proz. Gesamteiweiß beträgt die Erhöhung der ersten Stufe 8,9, die der zweiten 26,5 Proz., die letztere steigert sich bei 0,125 Proz. Gesamteiweiß auf 50,9 Proz. Schichtbestrahlungsversuche zeigen, daß die stärkeren Serumveränderungen in der Verdünnung durch eine erhöhte Strahlenabsorption in den oberen Schichten konzen-

trierter Lösungen bedingt sein kann. Pferdeserumalbumin reagiert auf die Strahleneinwirkung weit stärker als menschliches Serum. Es erfährt unter entsprechenden Versuchsbedingungen in 1proz. Lösung eine Erhöhung der ersten Stufe um 9,4 Proz., der zweiten um 43,3 Proz., in 0,125proz. Lösung ergeben sich Erhöhungen von 28,1 Proz. bei der ersten und sogar 91,2 Proz. bei der zweiten Stufe. Völlig abweichend von Albumin verhält sich das Globulin desselben Pferdes, indem es selbst in der größten Verdünnung mit nur einer sehr geringfügigen Stufenerhöhung auf UV-Bestrahlen reagiert. Sch.

Albers, D., II. Med. Universitäts-Klinik, München, **Nachprüfung der polarographischen Prager Krebsreaktion.** (Biochem. Z. **306**, 236, 1940.)

Verf. nimmt eine Nachprüfung der von Brdicka (Klin. Wschr. **9**, 305, 1939) ausgearbeiteten polarographischen Krebsreaktion bei zahlreichen Seren von Patienten, die nur zum kleineren Teil Karzinomträger sind, vor. Die Enteiweißung wird außer mit Sulfosalizylsäure auch mit 66 proz. Alkohol vorgenommen, wobei der nach Waldschmidt-Leitz und Mayer (Z. physiol. Chem. **261**, 1, 1939) der polarographischen Eiweißreaktion zugrunde liegende Mukoidkörper im Filtrat bleibt.

Es zeigt sich, daß die Mehrzahl der Karzinomfälle ein richtiges Resultat ergibt, wenn die Stufenhöhe des Polarogrammes bis 37 mm als negatives, von 38 bis 40 mm als fragliches und über 40 mm als positives Ergebnis gewertet wird. Die Brauchbarkeit der Reaktion wird jedoch dadurch sehr eingeschränkt, daß fast alle Seren von Patienten mit entzündlichen Prozessen ebenfalls ein positives Ergebnis zeigen. Durch Alkoholfällung wird die Spezifität der Reaktion nicht erhöht, auch besteht keine strenge Proportionalität zwischen dem Ausfall der Reaktion und der Blutsenkungsgeschwindigkeit. Sch.

Trappe, W., Pathologisches Institut Berlin, **Die Trennung von biologischen Fettstoffen aus ihren natürlichen Gemischen durch Anwendung von Adsorptionssäulen. II. Mitteilung: Abtrennung der phosphor- und stickstofffreien Lipoidfraktionen.** (Biochem. Z. **306**, 316, 1940.)

In vorhergehenden Untersuchungen über die Adsorption der Fettstoffe (Biochem. Z. **305**, 150, 1940) wurde gefunden, daß sich unabhängig von der Natur des angewandten Adsorbens eine gesetzmäßige Reihe der Lösungsmittel mit abnehmendem Elutionsvermögen aufstellen läßt, die als eluotrope Reihe der Lösungsmittel bezeichnet wird. In dieser Arbeit wird über die Fraktionierung der Lipoidbestandteile mit Hilfe von Adsorptionssäulen berichtet, wobei die übliche chromatographische Adsorptionsmethode in der Weise abgeändert wird, daß an Stelle der Entwicklung einzelner Zonen die Säule solange mit Lösungsmitteln durchgespült wird, bis die einzelnen Komponenten des Chromatogramms die Länge der Säule passiert haben und mit dem Lösungsmittel in die Vorlage gelangen. Mit Hilfe einer derartigen „flüssigen Chromatographie" gelingt es, für dieselbe Adsorptionssäule nacheinander Eluenten mit steigender Elutionskraft anzuwenden. Die Methode gestattet, einzelne Lipoidfraktionen mit Hilfe geeigneter Fettlösungsmittel zu isolieren. Von letzteren zeigt die Reihe: Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform oder Äthyläther ein zunehmendes Elutionsvermögen für alle Bestandteile natürlicher und künstlicher Lipoidgemische, wobei es fast gleichgültig ist, ob als Adsorbens Fasertonerde standardisiert nach Brockmann (Merck) oder Kieselsäure (Schering) benutzt wird. Unabhängig von der Natur des Lösungsmittels zeigen die Lipoidfraktionen eine zunehmende Adsorbilität in der Reihenfolge Kohlenwasserstoffe, Cholesterinester, Triglyzeride, freies Cholesterin, Fettsäuren, Phosphatide. Einzelne Vertreter dieser Fraktionen unterscheiden sich in der Adsorptionsaffinität nur sehr wenig voneinander. Unterschiede bestehen jedoch in quantitativer Hinsicht, wie aus den in nachstehender Tabelle für Al_2O_3 nach Brockmann zusammengestellten Adsorptionswerten hervorgeht.

Adsorptionswerte eines künstlichen Lipoidgemisches.

Lösungsmittel	Kohlenwasserstoffe (Ceten)	Cholesterinester (stearins. Cholest.)	Triglyzeride (Triolein)	Sterine (Cholesterin)	Fettsäuren (Ölsäure)
Petroläther, Sdp. 30—50°	14,1	95,1	100,0	100,0	100,0
Tetrachlorkohlenstoff	8,2	14,0	96,8	97,5	98,5
Benzol	0,0	0,0	41,1	89,0	99,0
Chloroform	0,0	0,0	0,0	16,8	97,0
HCl-essigsaures Äthyl	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4

Wie ersichtlich, sind die gefundenen Differenzen in der Adsorbilität sehr groß, so daß mit Hilfe „auswählender" Elutionsmittel eine quantitative Abscheidung folgender Fraktionen ermöglicht wird: aliphatische Kohlenwasserstoffe, Cholesterinester zusammen mit Triglyzeriden und Cholesterin zusammen mit freien Fettsäuren.

Wie im Verlaufe der Untersuchung beobachtet wird, erleiden manche Fettstoffe durch die angewandte Methode chemische Veränderungen. Zum Beispiel erleiden Triglyzeride auf einer Al_2O_3-Säule eine Verseifung und Autoxydation ungesättigter Fettsäuren; ferner findet bei an aktivierte Kieselsäure adsorbiertem Cholesterin und Cholesterinester eine katalytische Umwandlung, die sich durch eine Blaufärbung des Adsorbates zu erkennen gibt, statt, wenn das benutzte Trichloräthylen HCl enthält.

Im menschlichen Serum, nicht aber in dem des Pferdes, sowie in der menschlichen Niere und Leber wird ein Steroid nachgewiesen, das sich vom freien oder veresterten Cholesterin dadurch unterscheidet, daß es bei der Chromatographie in die Kohlenwasserstoffreaktion wandert. Sch.

Schmidt, H. W., Pathologisches Institut Berlin, **Polarographische Darstellung des Fällungsoptimums von Serumglobulin.** (Biochem. Z. **306**, 422, 1940.)

Stellt man sich mit Hilfe fallender Mengen Essigsäure in gleich stark verdünnten Serumproben eine Fällungsreihe für das säurefiltrierbare Serumglobulin

her, so läßt sich das Fällungsoptimum dieser Reihe polarographisch ermitteln. Löst man nämlich die erhaltenen Globulinniederschläge nach dem Zentrifugieren und Waschen mit Aqua dest. in physiol. NaCl-Lösung auf und polarographiert die mit Hexaminkobaltichloridpuffer versetzten Lösungen direkt, so erhält man in dem bei p_H 6,1 liegenden Fällungsoptimum die höchste Proteindoppelstufe. Beim Vergleich normaler und pathologischer Seren ergibt sich, daß die erstgenannten Seren beim Optimum der Globulin-Säurefällung eine geringere Stufenhöhe aufweisen als die letztgenannten. Insbesondere zeigen Krankheiten, bei denen erfahrungsgemäß eine Erhöhung des Globulingehaltes vorliegt wie beim Karzinom, eine gegenüber Normalseren deutlich erhöhte Stufe, doch steht das Ausmaß der gefundenen Stufenerhöhung nicht in Zusammenhang mit einer bestimmten Krankheitsgruppe. Die gefundenen Globulinfällungsstufen stehen in keinem Zusammenhang zu dem jeweiligen, auf refraktometrischem oder gravimetrischem Wege bestimmten Gesamteiweiß der Seren, doch besteht eine gewisse, wenn auch nicht absolute Parallelität zwischen der polarographisch ermittelten Stufenhöhe des Säurefällungsglobulins und dem gravimetrisch ermittelten Gesamtglobulingehalt. Die angegebene Methode gestattet daher, eine Globulinvermehrung im Serum rasch und auf eine einfache Weise festzustellen. Die nach Waldschmidt-Leitz angestellte polarographische Untersuchung von enteiweißtem Serum ergibt Stufenhöhen, die zu den Globulinfällungsstufen in keinerlei Beziehung stehen. In beiden Fällen sind die polarographischen Reaktionen als unspezifisch zu betrachten, weshalb sie für klinische Untersuchungen nur begrenzt verwendbar sind. Sch.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Wildt, R., **Kosmochemie.** (Scientia **67**, 85, 1940.)

Dieser Name läßt sich jetzt gegen die Astrophysik abgrenzen. [Die Häufung der Nachweise, daß ein größerer Teil des interstellaren Stoffes kolloide Größenordnung hat, ließe auch eine Kosmokolloidchemie abgrenzen. Ref.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Blinks, L. R., **Bioelektrische Potentiale bei Halicystis, VIII.** (J. gen. Physiol. **23**, 495, 1940.)

Wenn die durch O_2-Mangel oder CO_2-Überschuß herbeigeführte Senkung durch Belichtung wieder ausgeglichen wird, so beruht dies auf der photosynthetischen O_2-Bildung und dem CO_2-Verbrauch. Verminderung des p_H bringt Steigerung des Potentials (und umgekehrt). In der Dunkelheit unwirksame NH_3-Konzentration vermindert bei Belichtung das Potential. Änderungen der Oberfläche und damit verbundene Permeabilitätsänderungen werden als Ursachen angenommen. R. E. Lg.

Loring, H. S.-Princeton, Rockefeller Inst., **Löslichkeitsstudien an gereinigtem Tabakmosaik-Virus.** (J. gen. Physiol. **23**, 719, 1940.)

Wenn auch Ultrazentrifuge- und Elektrophorese-Versuche darauf hingewiesen hatten, daß die Molekülgröße in diesen hochmolekularen Virusproteinen einheitlich sei, so zeigen doch die Löslichkeitsversuche an, daß verschieden lösliche Anteile darin enthalten sind. Die seit der Impfung der Pflanze verstrichene Zeit ist von Einfluß. Längere Berührung mit stärkerem Ammoniumsulfat oder 0,1 n Phosphat-Puffer setzt die Löslichkeit herab. R. E. Lg.

Jacques, A. G.-New York, Rockefeller Inst., **Trennung von Kalium-Isotopen aus Valonia und Nitella.** (J. gen. Physiol. **23**, 741, 1940.)

In deren Zellsaft ist das Verhältnis $K^{39}:K^{41}$ niedriger als in der Umgebung. Vorversuche scheinen dafür zu sprechen, daß auch p-Kresol und Guajakol die beiden Isotopen verschieden stark speichern. R. E. Lg.

Osterhout, W. J.-New York, Rockefeller Inst., **Chemischer Ersatz bei Nitella, IV.** (J. gen. Physiol. **24**, 7, 1940.)

Für die chemische Untersuchung ist die Menge des „R-Stoffes", dessen Entfernung durch Waschen in dest. Wasser das Unterscheidungsvermögen der Nitella für Na^+ und K^+ aufhebt, zu gering. Die Feststellung ist wichtig, daß R durch Guanidin ersetzt werden kann. (Osterhout zeigt ebenda 9, daß auch Chara auf Guanidin anspricht, daß sich aber die Verschiebung des K etwas anders als bei Nitella verhält.) R. E. Lg.

Kunitz, M.-Princeton, Rockefeller Inst., **Kristalline Ribonuklease.** (J. gen. Physiol. **24**, 15, 1940.)

Das 1920 von W. Jones gefundene Enzym aus dem Pankreas verdaut Hefe- (nicht Thymus-) Nukleinsäure. Mol.-Gew. etwa 15000, I. P. bei p_H 8,0. Die Verdauungsprodukte durchdringen Kollodium- oder Cellophan-Membrane. Im Gegensatz zum Ausgangsstoff werden sie durch Essigsäure nicht gefällt. Es entstehen saure Produkte, aber keine freie Phosphorsäure. R. E. Lg.

Blinks, L. R., und M. J. Pickett-Stanford, Calif., School of biolog. Sci., **Die Wirkung von oxydierenden und reduzierenden Mitteln auf das bioelektrische Potential von Nitella.** (J. gen. Physiol. **24**, 33, 1940.)

Der elektrische Anspruch der Oberfläche lebender Zellen birgt noch so viele Geheimnisse, daß es verlockend war, auch einmal diese Wirkung zu untersuchen. Mit Ferri- und Ferrozyankalium ließen sich aber keine Unterschiede erzielen. Das Ansprechen auf Konzentrationsunterschiede von KCl und NaCl sowie auf elektrische Reize blieb das Gleiche. R. E. Lg.

Maluf, N. S. R.-Baltimore, Dep. of Zoology, **Die Aufnahme von anorganischen Elektrolyten durch den Krebs.** (J. gen. Physiol. **24**, 151, 1940.)

Das Wort „uptake" wird hier gebraucht für den Transport von Gelöstem gegen seinen Konzentrationsgradienten. Solcher Transport ist seit etwa einem halben Jahrhundert an Pflanzen untersucht worden. F. Schumann (1928) scheint zum erstenmal bei einem Süßwassertier darauf eingegangen zu sein: Absorption von Ca aus sehr verdünnten Lösungen durch frischgehäutete Krustazeen. Die auf gleiche Weise gedeutete Schalenbildung bei Mollusken ist nie experimentell bewiesen worden. Die Untersuchung ist erleichtert beim Krebs (Cambarus clarkii), weil man ihn monatelang ohne Nahrung halten kann.

Die beobachtete Aufnahme von Na^+, nicht aber des Anions aus Na_2SO_4 wird zu deuten versucht durch einen Austausch des Na^+ mit dem im Stoffwechsel

des Krebses reichlich gebildeten NH_4^-. Ein zweiter Mechanismus muß angenommen werden, weil aus KCl nur das Cl^--, nicht das K^+ aufgenommen wird. Hier schließt sich Maluf der Ansicht von A. Krogh an, wonach die elektromotorischen Kräfte der Membranen nicht ausreichen, um den Eintritt gewisser Ionen zu verhindern. Er bemerkt ferner, daß die für Seewassertiere vielleicht in Betracht kommende Bildung von KOH in der Außenflüssigkeit beim Eindringen des Cl^- nicht in Betracht komme, wenn es sich wie hier um ein Süßwassertier handelt. Die Aufnahme von Na^+, nicht aber von K^+ veranlaßt die Bemerkung, daß es also auf den Ionenradius nicht ankomme. Die gleichzeitige Aufnahme der beiden Ionen des NaCl führt zu der Annahme: NaCl wird als ganzes Molekül durch die Kiemen aufgenommen. Zu dieser Vielheit von Deutungsversuchen kommt noch der, welcher Ca^+ betrifft: Hier soll Aufnahme durch die Haut, nicht durch die Kiemen erfolgen. Diese Aufnahme, auch bei einer höheren Konzentration des Ca im Blut, ist nur bei gehäuteten oder zur Häutung bereiten Tieren zu beobachten. Krogh (1939) hatte das deshalb nicht beobachtet, weil er dieses Stadium nicht benutzt hatte. Die Speicherung soll durch Umwandlung in $CaCO_3$ erfolgen. [Meist werden also nicht reine Diffusionen angenommen, sondern solche mit chemischem Umsatz, bei denen man mit dem Ausdruck „anormale Diffusion" sehr vorsichtig sein sollte. Beim Ca ist es außerdem bedenklich, die Gesamtmenge im Blut als Gegenspieler einzusetzen, da es nach Michaelis und Rona nur zum Teil dissoziiert ist. Ref.] R. E. Lg.

Herriott, R. M., V. Desreux und J. H. Northrop-Princeton, Rockefeller Inst., **Fraktionierung von Pepsin.** (J. gen. Physiol. **24**, 213, 1940.)

Die Proteinnatur der Enzyme ist ziemlich allgemein angenommen. Die Beantwortung der Frage, ob es sich um reine Proteine handele, ist erschwert durch die Begriffsbestimmung der reinen Proteine. Die Frage kann für einige Proteine und Enzyme bejaht werden, wenn man Reinheit durch Befunde der Ultrazentrifugierung und Elektrophorese gesichert sieht. Verlangt man einheitliche Löslichkeit, so ist von allen Proteinen die Anforderung bisher nur erfüllt vom Trypsin und Chymotrypsinogen (Kunitz, Northrop 1938, Butler 1940). Pepsin, das sich in der Ultrazentrifuge (Philpot 1935) und bei der Elektrophorese (Tiselius 1938 u. a.) als einheitlich erwies, zeigte bei den ersten Versuchen (Northrop 1930) zwar einheitliche Löslichkeit in einigen Flüssigkeiten, nicht aber in anderen. Einige Proben enthalten bis zu 50 Proz. eines inerten Proteins. Alle Proben enthalten fremde Enzyme, die in verschiedenem Maße Gelatine spalten (Northrop 1931). Pepsine verschiedener Herkunft verhalten sich verschieden aktiv (Herriott 1938). Das zeigt an, daß das gewöhnliche Pepsin mehrere aktive Teile besitzt, die nach den bisherigen Verfahren nicht zu trennen waren und die verschiedene Löslichkeit bedingen.

Das wird durch die vorliegenden Untersuchungen bestätigt durch Löslichkeitskurven von Rohproteinen. Eines dieser Proteine ließ sich rein gewinnen. Seine geringe Haltbarkeit und die Beeinflussung seiner Löslichkeit durch Nichtprotein-Stickstoff erschwerten die Untersuchung. Eine kleine Menge von Pepsinogen und Pepsin aus Pepsinogen wurde isoliert, welche fast doppelt so hohe Aktivität auf Hämoglobin hatte wie das aktivste bisher isolierte Pepsin. R. E. Lg.

Deloffre, G., **Beeinflussung des Kernquellungsvermögens durch Wundentzündung.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 572, 1939.)

Nach Beobachtungen an Pflanzenzellen scheint den Zellteilungen ein erhöhtes Quellungsvermögen der Zellkerne vorherzugehen. Das Wundhormon Traumatin wird hierfür verantwortlich gemacht. R. E. Lg.

Schönholzer, G.-Bern, Med. Klinik, **Über die Flockung der löslichen Aorteneiweißstoffe durch Ammoniumsulfat unter normalen und pathologischen Bedingungen, I., II., III.** (Dtsch. Arch. klin. Med. **186**, 27, 40, 329, 1940.)

I. Primäre Ursachen der Sklerose sind Verminderung der Gewebsaktivität und der Durchblutung. Sekundär erfolgt hierdurch wahrscheinlich Vergröberung und Verfestigung der Eiweißteilchen. Hyaline und mukoide Stoffe treten auf. Der bindegewebliche Anteil vermehrt sich. Diese adsorbieren Kalk, Cholesterin und andere Schlackenstoffe.

II. In Aorten von Kaninchen, bei denen mit Adrenalin Hypertension erzeugt worden war, ist der mit stärkerem Ammonsulfat fällbare Anteil der löslichen Eiweiße höher als bei normalen Tieren.

III. Das Gleiche zeigt sich nach Vergiftung mit Vitamin D. Beziehungen zur menschlichen Sklerose werden nicht gesucht. R. E. Lg.

Tange, U., und H. Sasaki-Tokyo, **Untersuchungen über Vitamin-B-Komplex, VII.** (Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **38**, 15, 1940.)

Der Wachstumsfaktor im Leberextrakt wird nicht adsorbiert durch sauren Ton, wohl aber durch Tierkohle. Aus letzterer können die aktiven Stoffe eluiert werden durch 90 Teile Äthanol, 10 Teile Wasser, 0,1 Teil Pyridin. R. E. Lg.

Motokawa, K.-Sendai, Physiol. Inst., **Sekretomotorische Reaktion, aktive Flüssigkeitsbewegung der Froschhaut auf elektrische Reizung.** (Tohoku J. exp. Med. **39**, 66, 1940.)

Untersuchungen über den Einfluß einer elektrischen Reizung auf die Reid'sche Erscheinung (aktiver Transport von Wasser durch die ungereizte überlebende Froschhaut von außen nach innen). — Reizung der als Osmometermembran benutzten Froschhaut mit kurzem Induktionsstrom. Bei der eintretenden Flüssigkeitsbewegung sind 2 Komponenten zu unterscheiden. Eine wirkt gegen den auf die Haut angelegten hydrostatischen Überdruck. Die andere ist in der Richtung der Sekretion. Mit Abnahme der hydrostatischen Druckdifferenz verkleinert sich beides. KCN^- und Narkotika lassen diese Flüssigkeitsbewegungen reversibel verschwinden. Azetylcholin fördert sie. Es handelt sich um die sekretomotorische Funktion der Hautdrüsen. Folge der letzteren ist nach der Vermutung von Motokawa die beobachtete Hautkontraktion. Wird der Drüseninhalt (wahrscheinlich durch glatte Muskulatur) nach außen entleert, so muß die Haut schrumpfen. [Motokawa behandelt die Sekretion, während die Sekretbildung noch wichtiger wäre. Ref.] R. E. Lg.

Schlenker, F. S.-Kingston, Rhode Island State Coll., **Pflanzenwachstum in Nährlösungen und Verwendbarkeit der an Permutit oder Anilinschwarz adsorbierten Ionen.** (Amer. J. Botan. **27**, 525, 1940.)

Durch solche Adsorption wird die Nährmittelwirkung nicht vermindert. R. E. Lg.

Albers, D.-Berlin, Charité, **Beeinflussung der Phosphatase verschiedenen Reinheitsgrades durch Ultraviolett- und Röntgenstrahlen.** (Biochem. Z. **306**, 143, 1940.)

Die Zerstörung durch Bestrahlung nimmt mit dem Reinheitsgrad zu. R. E. Lg.

Kausche, G. A.-Dahlem, **Über eine das Virusprotein inaktivierende Substanz im Samen von Nicotina tabacum Samsum.** (Biol. Zbl. **60**, 423, 1940.)

Ein während der Reifung und Keimung des Samens entstehender alkoholfällbarer Stoff blockiert die Oberfläche des Moleküls derartig, daß es unwirksam wird. R. E. Lg.

Hevesy, G. Ch., H. B. Levi und G. H. Rebbe-Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik, **Geschwindigkeit der Erneuerung des Skeletts.** (Biochemical J. **34**, 532, 1940.)

Der von v. Recklinghausen nachgewiesene ständige Umbau des Knochens zeigt sich bei Zufuhr von radioaktivem Phosphor zum Blut. Bei Fröschen und Kaninchen werden in 50 Tagen in Ober- und Unterschenkel 29 Proz. der Epiphyse und 7 Proz. der Diaphyse erneuert. R. E. Lg.

Wottge, K.-Greifswald, Pharmakol. Inst., **Fortgesetzte Beobachtungen am bestrahlten Zellkern.** (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **193**, 96, 1939.)

Die Permeabilität der Kernmembran nimmt durch Röntgenbestrahlung zu. Im Zytoplasma kann Eiweißkoagulation eintreten, wenn die Zelle noch weiterlebt. R. E. Lg.

Magrassi, F., F. Galli und L. Scalfi-Rom, Istituto di Clinica Medica Generale della R. Università, **Isolierung eines pathogenen Ultravirus aus Kaninchen, welche mit Filtraten virulenter (das Vi-Antigen enthaltender) Typhusbazillen geimpft wurden.** (Arch. Virusforschg **1**, 324, 1940.)

Die geringe Stabilität der Virulenz des Typhusbazillus führte zu der Annahme einer Symbiose zwischen Typhusbazillen und einem Virus, wobei das Vorhandensein des Vi-Antigens des Typhusbazillus mit einer Veränderung seiner Antigenfunktion durch das symbiontische Virus zu erklären wäre. Es gelingt aus Suspensionen von Typhusbazillen, die das Vi-Antigen enthalten, vermittels Filtration durch Chamberland-Kerzen L 2 und L 3 ein in Passagen auf Kaninchen zu übertragendes Agens zu erhalten, das eine meist letal ablaufende Krankheit mit konstanten Merkmalen hervorruft. Dabei traten bei einem hohen Prozentsatz der Passagen-Kaninchen spezifische Agglutinine für Typhusbazillen auf. Bei den Versuchen zeigte sich eine Abhängigkeit von der Jahreszeit. Versuche im Mai und Juni ergaben positive, im September und Oktober negative Resultate. Die Deutung der Befunde ist schwierig. Es läßt sich einmal an das Vorhandensein eines Typhusvirus (vielleicht als Virusphase des Typhusbazillus) oder an eine Infektion mit einem im allgemeinen mit dem Typhusbazillus in Mischinfektion auftretenden Virus denken, andererseits kann aber auch eine latente Virusinfektion der Kaninchen aktiviert und dann weiter übertragen worden sein. Knöll.

Giese, W.-Bremen, Pathol. Inst., **Silizium, Silikate, Silikose.** (Klin. Wschr. **19**, 558, 1940.)

In Tierversuchen konnte Giese durch Injektion von Quarzstaub in den Lymphknoten Fibrose, also Bindegewebswucherung wie bei der menschlichen Silikose erzeugen. Auch Quarzstaub aus silikotischen Lungen bewirkte das. Auch bei mehrjährigem Versuch schien die Menge des Quarzes nicht abzunehmen.

Solche Wirkung zeigte sich nicht nach Injektion von Ton, Feldspat oder Opal, obgleich deren Verminderung in den 3 Jahre und 7 Monate dauernden Versuchen eine Anlösung anzeigte. An den Injektionsstellen (Lymphknoten, Milz, Leber) war das Pulver intrazellular unter Bildung von Riesenzellen gespeichert. Die darum befindliche (oft mit Fe imprägnierte) Hülle deutet Giese: In Lösung gegangene SiO_2 flockte Eiweiße aus.

Giese schließt daraus: Silikose entsteht nicht durch Bildung gelöster (bzw. kolloider) SiO_2 aus Quarz. Das Quarzkorn muß seine Eigenschaft einer anderen Ursache verdanken, deren Wesen noch nicht erkannt ist. [Denn auf die auf Grund von Korund-Versuchen oft widerlegte Theorie einer mechanischen Reizwirkung geht Giese nicht ein. Es ist zu begrüßen, daß von ihm endlich die Versuche mit amorpher SiO_2 durchgeführt sind, welche der Berichterstatter im Anschluß an Versuche von R. Bucher gefordert hatte. Bucher hatte mit Quarzkügelchen Bindegewebswucherungen zu erzeugen vermocht, nicht aber mit Glaskügelchen. Er schloß daraus, daß die kristalline Struktur des Quarzes die Ursache sei, obgleich es nicht ausgeschlossen war, daß Glas infolge seiner anderen chemischen Zusammensetzung sich anders verhielt. — Die Versuche von Giese mit Opal sind auch deshalb so wichtig, weil hier nicht die Hilfshypothese von Koppendörffer in Betracht kommen konnte, wonach die aus verschiedenen Silikaten entstehenden positiven Ionen die Silikosebildung durch in Lösung gehende SiO_2 verhindern sollten. Ref.] R. E. Lg.

Bickel, A.-Berlin, **Über strahlenbedingte Änderung der ernährungsphysiologischen Wirkung von nativem Eiweiß und einzelnen Aminosäuren.** (Forsch. Fortschr. **16**, 288, 1940.)

Mit der γ-Strahlung des Mesothoriums behandelte Aminosäuren bilden bei der Ernährung von weißen Ratten eine Bremsung der oxydativen Leistungen des Körpers aus. Das Kaseinmolekül wird durch die Bestrahlung so verändert, daß in der Leber etwa 70 Proz. weniger Glykogen gespeichert wird als nach Verfütterung von unbestrahltem Kasein. R. E. Lg.

Friedrich-Freksa, H.-Berlin-Dahlem, **Bei der Chromosomenkonjugation wirksame Kräfte und ihre Bedeutung für die identische Verdopplung von Nukleoproteiden.** (Naturwiss. **28**, 376, 1940.)

Annahme, daß im Chromosom das Eiweiß der ganzen Länge nach sich durchzieht. Nukleinsäure ist nur an basischen Stellen salzartig gebunden. Das soll Dipolmomente schaffen, die eine gegenseitige Anziehung von 2 Chromosomen dann ermöglichen, wenn die Nukleinsäuren bei beiden gleichgeordnet sind, nicht aber, wenn die Nukleinsäuren an verschiedenen Stellen der Achse liegen. Berechnungen über die Stärke dieser Dipolkräfte und derjenigen der Wärmebewegung in Medien verschiedener Viskosität, welche der Betätigung der ersteren entgegenwirken. Auch für den Aufbau eines neuen Chromosomeiweißes aus den Bausteinen auf der Matrize des ursprünglichen Chromosoms, also für das Wesen der identischen Verdopplung, sollen die Dipolwirkungen der querangelegten Nukleinsäure von Bedeutung sein. R. E. Lg.

Winterer, R.-Freiburg i. Br., Med. Univ.-Klinik, **Ergebnisse der Reihenuntersuchungen über Silikose bei Arbeitern des Schauinslandbergwerkes.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 24, 1940.)

Winterer rechnet mit einem Abtransport der im CO_2-haltigen Gewebswasser der Lunge gelösten SiO_2 durch Lymph- und Blutstrom, dann Ablagerung in anderen Geweben. Die von ihm erwartete stärkere (spektroskopische) Nachweisbarkeit von Si im Blut bei schwereren Silikosefällen war nicht vorhanden. [Andere rechnen mit einem Verbleiben der SiO_2 in der Lunge. Ref.] — Eine familiäre Disposition zur Staublunge ließ sich nachweisen. R. E. Lg.

Longsworth, L. G., R. K. Cannan und D. A. Mac Innes-New York, Rockefeller Inst., **Eine elektrophoretische Untersuchung der Proteine des Eier-Eiweißes.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2580, 1940.)

Young (1939) hatte (bei p_H 7,2) 6 oder 7 wandernde Grenzschichten beobachtet. Diese werden hier gekennzeichnet als zwei Ovalbumine, ein Ovomukoid, Conalbumin und drei Globuline. Im Gegensatz zu den ersteren konnten die drei letzteren noch nicht getrennt gewonnen werden. Das Ovomukoid erweist sich als ein Komplex, der aber bisher elektrophoretisch noch nicht zerlegt werden konnte. R. E. Lg.

Pauling, L.-Pasadena, Gate Lab., **Eine Theorie der Bildung von Antikörpern.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2643, 1940.)

Theorie, daß an Orten der Polypeptid-Synthese das normale Globulinmolekül zuerst die Gestalt einer geschlängelten Linie hat, mit den labileren Teilen A und C an den Enden und B in der Mitte. Erst ziehen sich A und C zu dichten Spiralen zusammen, dann auch B. So entsteht das endgültige Globulin etwa in Eiform. — Bei Anwesenheit eines Antigens werden A und C, die mit bestimmten Stellen des Antigens in Berührung sind, anders aufgebaut. Auch Spiegelbildlichkeit ist hierbei ausgebildet. Die geschlängelte Linie des jungen Antikörpers löst sich vom Antigen ab, um sich ähnlich wie ein normales Globulinmolekül zu einem mehr sphärischen Gebilde zusammenzufalten. Nur die Pole A und C sind in der Struktur verschieden von letzterem. Das befreite Antigenmolekül kann dann wieder zu neuen Antikörperentstehungen Anlaß geben. R. E. Lg.

Takagi, N.-Tokyo, **Studien über den Wasser- und Kochsalzaustausch im Fieber.** (Japan. J. exp. Med. **18**, 169, 1940.)

Künstliches Fieber durch Radiothermie bei Kaninchen. Das Durchschnittsergebnis des sich teilweise widersprechenden Schrifttums wird bestätigt: Vermehrung von Wasser und NaCl in Haut, Muskel, Lunge, Leber, Milz. Dagegen waren beide in der Niere vermindert. Im Magen Zunahme des Wassers, Abnahme des NaCl. R. E. Lg.

Schlirf, K., Landes-Hygiene-Institut Oldenburg i. O., **Zur Diphtheriebazillen-Differenzierung.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 225, 1940.)

Die Differenzierung der Diphtheriebazillen auf Grund ihrer biochemischen Leistungen (Säurebildung aus Kohlehydraten) kann qualitativ mittels Indikator, quantitativ mittels Titration bestimmt werden. In Zweifelsfällen entscheidet letztere. Zur Untersuchung der Stärkespaltung darf nur lösliche Stärke nach Zulkowsky Verwendung finden, da andere Stärkepräparate nicht in konstanter Zusammensetzung hergestellt werden. Knöll.

Pels Leusden, Fr., und R. Derlich, Hyg. Inst. d. Univ. Kiel, **Bakterien- und sporenabtötende Wirkung des Lebertrans.** (Zbl. Bakteriol. Abt. I **146**, 284, 1940.)

Medizinallebertran und Vigantollebertran sind steril. Sie wirken auf eingebrachte Bakterien abtötend, wenn diese vorher nicht in wässerigen Medien suspendiert waren (Ausbildung isolierender Flüssigkeitsfilme). Das bakterientötende Prinzip des Lebertrans ist nicht in Wasser löslich. Die Wirkung von Vigantollebertran ist in manchen Fällen stärker als die des Medizinallebertrans, vielleicht infolge des höheren Vitamingehalts. Selbst Sporenbildner werden durch Lebertran getötet, allerdings in längerer Zeit als die vegetativen Keime. Entfernung freier Fettsäuren aus dem Lebertran mit Kalk ergibt eine nur mäßige Verzögerung der Abtötungszeit. Es müssen also noch andere bakterizide Substanzen vorhanden sein. [Ihre Anreicherung wäre mit Hilfe der Molekulardestillation zu versuchen. Ref.] Knöll.

Meyer, R., Inst. f. Hyg. u. Infektionskrankheiten, Saarbrücken, **Wie weit ist das Kaltsterilisationsverfahren Schweizer's wirksam?** (Zbl. Bakteriol Abt. I **146**, 296, 1940.)

Das Sterilisationsverfahren Schweizer's besteht in einer Behandlung des zu sterilisierenden Materials mit Lösungsmitteldämpfen (Alkohol, Äther, Chloroform, außerdem Ammoniak). Die besten Ergebnisse erhält man noch mit Chloroform und absolutem Alkohol, allerdings auch hier nicht in jedem Falle. Das Verfahren ist also nicht ein Sterilisations-, sondern nur ein Desinfektionsverfahren mit schwankender Wirksamkeit. Knöll.

Höfler, K.-Wien, und Fr. Legler, **Über die Salzresistenz einiger Diatomeen aus dem Franzensbader Mineralmoor.** (Beih. Bot. Zbl. Abt. A **60**, 327, 1940.)

Aus dem im Wasser SO_4-, Cl- und HCO_3-Anionen in wechselnder Konzentration enthaltenden Gebiet von Soos bei Franzensbad sind eine Reihe von Arten auf die höchste noch ertragene Konzentration verglichen worden, bei der nach kürzerer oder längerer Zeit durch Salzpermeation Deplasmolyse eintritt. Von Anomoeoneis, die das 10fache ihres osmotischen Wertes am natürlichen Standort erträgt, stufen sich die Resistenzschwellen sehr stark ab. Zwischen Permeabilität und Resistenz bestehen keine direkten Beziehungen. —r.

Petrová, J.-Prag, **Über den Einfluß der γ-Strahlen auf die Permeabilität der Zelle.** (Beih. bot. Zbl. Abt. A **60**, 343, 1940.)

Harte γ-Strahlen rufen an Zygnema zwei durch teilweise „Erholung" mancher Zellen der Präparate getrennte Schädigungswellen hervor, die plasmometrisch mit einem Gemisch aus KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ auf die Durchlässigkeit untersucht werden. Parallel mit zunehmender morphologischer Schädigung sinkt die Permeabilität, wie sich ebenfalls bei mikrochemischem Nachweis aufgenommenen Harnstoffes zeigt. —r.

Küster, E.-Gießen, **Neue Objekte für die Untersuchung der Vakuolenkontraktion.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 413, 1940.)

Von den Untersuchungen an Blatthaarzellen von Hyoscyamus-Arten sei nur erwähnt, daß die Erscheinung durch traumatische Einflüsse nicht bedingt,

aber sichtlich gefördert wird und alkalisches Leitungswasser ebenso wie geringes Alter der Zellen auf die die Erscheinung begleitende Quellung des Protoplasmas förderlich wirkt. —r.

Lanz, I.-Gießen, **Beiträge zur Kenntnis der Bewegungen der Spirulinen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 417, 1940.)

Die Drehung der Schraubenrichtung des Spirulinafadens bei der Fortbewegung ist artbeständig, nicht aber die Ablenkung der Fäden von der Geraden; diese hängt vielmehr von den Reibungswiderständen des Fadenmediums ab. —r.

Thren, R.-Dresden, **Saponinwirkungen auf Pflanzenzellen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 471, 1940.)

Ganz bestimmte mittlere Konzentrationen des Mittels hemmen die Entwicklung von Phycomyces; Zusatz des Mittels zur Nährlösung fördert die Sporenkeimung, erhöht jedoch auch die Zahl der absterbenden Zellen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Nährlösung steht die Konzentration, die das Myzelwachstum maximal hemmt und die Anfälligkeit der Sporen für $CuSO_4$-Vergiftung am meisten steigert (ähnliche Wirkungen bei Pollenkeimung von Menyanthes). Die Gärungsförderung auch in salzfreien Zuckerlösungen durch Saponineinwirkung (W. Schwartz und H. Kretzdorn 1935) wird selbst unter Berücksichtigung der C_H-Veränderungen bestätigt. Alle die Befunde erschöpfend zu deuten, gelingt noch nicht; mit der schematischen Annahme einer permeabilitätserhöhenden Wirkung des Mittels ist das jedenfalls nicht möglich. —r.

Lanz, I.-Gießen, **Über geformte mineralische Einschlüsse der Diatomeenzellen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **58**, 502, 1940.)

In lebenden Amphora-Zellen finden sich der Wand anliegend optisch anisotrope Kristalle vermutlich aus $CaCO_3$; in andern Fällen ist entsprechend Liesegang'schen Ringen pektinreichen Wandverdickungen zonenweise jene kristalline Substanz eingelagert. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Die Doppelbrechung des Stieles von Carchesium, insbesondere die optisch-negative Schwankung seines Myonems bei der Kontraktion.** (Protoplasma **35**, 1, 1941.)

Die positive Doppelbrechung des Myonems im Carchesium-Stiel sinkt bei dessen Aufrollung und Verkürzung beträchtlich, bis mit der Erschlaffung des Myonems die frühere Doppelbrechungsintensität wiederkehrt. Diese von der isotonischen Muskelkontraktion weithin bekannte optisch-negative Schwankung ist leptonisch als Ausdruck abnehmender Streckung der Fadenmolekeln zu deuten. Das den kontraktilen Teil des Stieles bildende Myonem ist also keine Flüssigkeit, sondern ein fibrilläres Gebilde von Muskelnatur. —r.

Freudenberger, Hedw.-München, **Die Reaktion der Schließzellen auf Kohlensäure und Sauerstoffentzug.** (Protoplasma **35**, 15, 1941.)

Die nach der Porometermethode mit Canna u. a. angestellten Versuche erlauben, die CO_2-Wirkung auf die Spaltöffnungsbewegung auf die Säurehypothese von Scarth und von Pekarek (Planta **21**, 419, 1934) zurückzuführen. Deutungsversuche erwägen die Heranziehung ähnlicher Gesichtspunkte wie bei Pyrkosch (s. Kolloid-Z. **79**, 114, 1937) für die Lichtreaktion der Spalten: Ladungsänderungen des Protoplasmas durch die Außenfaktoren (Einzelheiten in der umfangreichen Arbeit selbst). —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Beiträge zur Kenntnis des Gold- und Silberdichroismus.** (Protoplasma **35**, 55, 1941.)

Nicht gegen Formdichroismus (Frey-Wyssling, s. Kolloid-Z. **80**, 241, 1937) und für Eigendichroismus wird hier gesprochen, aber daß in gold- und silberbehandelten Ramiefasern oder Chitinsehnen von Käfern einzelne die Färbung hervorrufende Teilchen dichroitisch sind und mikroskopisch sichtbar werden können, kann nur im letzteren Sinne gedeutet werden. Diese Teilchen sind bei den Zellulosefasern und ähnlich auch bei den Sehnen in Längsreihen geordnet (entsprechend Frey-Wyssling's „Kapillaren"); vergleichsweise grobe mikroskopische Stäbchen sind als regellose Aggregate jener Teilchen ohne einheitliche polarisationsoptische Auslöschung und einheitlichen Dichroismus anzusehen. — Zur Behebung des Widerspruches röntgenographischer Befunde können verschiedene hier erwähnte Möglichkeiten in Betracht gezogen werden, zwischen denen aber noch keine Entscheidung möglich ist. Jedenfalls bedarf der Gold- und Silberdichroismus noch weiterer Erforschung, bevor eine befriedigende Deutung möglich ist. —r.

Hofmeister, L.-Wien, **Mikrurgische Studien an Borraginoideen-Zellen I.** (Protoplasma **35**, 65, 1941.)

Die mikrurgische Nachprüfung der Verfestigung der Vakuole besonders nach Behandlung mit Neutralrotlösung oder nach Plasmolyse ergibt im Wesen verschiedene Erscheinungen, indem bei der durch Vitalfärbung bewirkten Vakuolenkontraktion Entmischung und Fällung, bei der plasmolytischen Verfestigung des Vakuoleninhalts eine Synärese vorzuliegen scheint; erstere Erscheinung ist wahrscheinlich auf eine Unterfamilie der Borraginaceen beschränkt. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baus des Protoplasmas, III. Anteil des Tyndall- und Plotnikoweffekts an der Streuung lebender und toter Zellen und Schätzung des Molekulargewichts der Vitaide.** (Protoplasma **35**, 95, 1941.)

Die bei Fortsetzung der Versuche (s. Kolloid-Z. **90**, 358; **93**, 121, 1940) vorgenommene Abschätzung der Gesamtstreuung der Zellen ergibt für die neben dem Tyndalleffekt auftretende longitudinale Ultrarotstreuung $^6/_7$ der gesamten Streuungsintensität. Ähnliche Werte ergeben sich bei weiteren Versuchsanordnungen, wie durch Ausschaltung des Tyndalleffekts (der bei Hefezellen bald die Longitudinalstreuung übertrifft, bald hinter ihr zurückbleibt), durch Vergleich der Tyndallerscheinung bei direkter Beobachtung und in Kolophoniumsuspensionen o. a. Auch Suspensionen der Spermien von Meeresschnecken zeigen die Streuung, wobei der Plotnikoweffekt ähnlich wie bei jenen etwa $^1/_2$ der Gesamtstreuung ausmacht. Die Streuungsunterschiede absterbender Objekte beruhen auf Verschiedenheit des Tyndalleffektes, während die Longitudinalstreuung fast verschwindet (der Rest von Einflüssen der Zellwand?). Letztere wächst bei verschiedenen Eiweißen annähernd mit der Kubikwurzel des Molekulargewichts, das danach für die als Ursache der Streuung angenommenen Vitaide zu derselben Größenordnung wie bei den Virusproteinen (17 bis 25 Mill.) ermittelt wird. Es wird vermutet, daß Virusproteine chemisch veränderte (vereinfachte) Vitaide seien. —r.

Menke, W.-Dahlem, **Untersuchungen über den Feinbau des Protoplasmas mit dem Universal-Elektronenmikroskop.** (Protoplasma **35**, 115, 1941.)

Für das Zytoplasma werden ebenso wie für Chloroplasten und Kerne stäbchenförmige Bauelemente nachgewiesen, die wahrscheinlich Proteinmolekeln darstellen; eine Entscheidung, ob es sich um die Polypeptidfadenmolekeln in den Vorstellungen Frey-Wyssling's handelt oder nicht, ist noch nicht möglich. Im Zytoplasma ist eine Zusammenlegung der Elemente zu Ketten und dieser zu gröberen Stäbchen gefunden worden, die wegen der Befunde von Strukturviskosität, Fadenziehen und Doppelbrechung wohl auch in der lebenden Zelle vorkommt. Ähnlich sind auch für die untersuchten Chloroplasten, deren lamellare Grundstruktur nachgewiesen wird, eine Reihe neuer Fragen aufgetaucht, die noch nicht beantwortet werden können (Zusammenhang der Lamellen und Grana, Bau der letzteren; Grund dafür, daß die lipoiden Komponenten in den Elektronenaufnahmen nicht zur Geltung kommen, usw.). —r.

Gordon, H.-Budapest, **Über die Durchlässigkeit der proximalen Tubuli contorti in der Niere des Carassius carassius.** (Arch. exper. Zellforschg **24**, 169, 1940.)

Mittels nachgewiesenermaßen monodisperser, saurer, fettunlöslicher Farbstoffe wird an den genannten Epithelzellen an der durch eine dünne Membran ausgezeichneten Blutgefäßseite eine Durchlässigkeit von $\sim 8{,}5$ Å, an der dem Lumen zugewandten Seite mit ihrem dicken Kutikularsaum eine solche von 5,2 Å festgestellt. Diese Durchlässigkeitsunterschiede sind in den meisten Fällen weder durch reversible Asphyxie und Abkühlung der Zellen, noch durch Zugabe von Phlorizin verändert worden. —r.

Grassmann, W., W. Volmer und V. Windbichler, Kaiser-Wilhelm-Institut f. Lederforschung, Dresden, **Zur Kenntnis der Dipeptidase.** (Biochem. Z. **298**, 8, 1938.)

Es werden Beobachtungen beschrieben, die darauf hinweisen, daß die enzymatische Wirksamkeit einer nach W. Grassmann und L. Klenk (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **186**, 31, 1930) gereinigten Dipeptidase durch ein Zusammenwirken von mindestens 2 Komponenten zustande kommt. Wird z. B. eine Dipeptidaselösung bei p_H 5,0 mit $Al(OH)_3C_\gamma$ versetzt, so entspricht die in den Elutionen und in der Restlösung wiedergefundene Enzymmenge zusammen nicht der Aktivität der Ausgangslösung, während bei Vereinigung der beiden Fraktionen eine beträchtliche Wirksamkeitssteigerung erreicht wird. Auch bei Fällen eines Hefemazerationssaftes mit Al-Sulfat entspricht die Summe der Aktivitäten des Fällungsproduktes und der Restlösung nicht der ursprünglichen Lösung. Dagegen zeigen die vereinigten Fraktionen nahezu dieselbe Wirksamkeit wie die Ausgangsenzymlösung. Demnach scheint das Dipeptidasesystem durch Ammoniumsulfat in eine Eiweißkomponente und einen niedermolekularen Bestandteil zerlegt zu werden. Wie weitere Versuche zeigen, ist der niedermolekulare Anteil hitzebeständig und dialysabel. Er findet sich im Hefekochsaft und vermag das aus Mazerationssäften durch Ammonsulfat gefällte Hefeeiweiß, das bekanntlich nur geringe dipeptidatische Eigenwirksamkeit besitzt, ähnlich wie die Kofermente bei Oxydoreduktionsenzymen zu einem Holoenzym zu komplettieren. Überraschenderweise stellt sich heraus, daß auch Präparate der Aminopolypeptidase die gegen Leuzylglyzin wirkungslos sind, durch Zusatz von Hefekochsaft eine starke Dipeptidasewirkung entwickeln und sich demnach wie das zuvor erwähnte Hefeeiweiß verhalten. Dagegen kann Eialbumin weder durch Hefekochsaft noch durch Hefeeiweiß zu einer Dipeptidase ergänzt werden. Sch.

Maschmann, E., Forschungsinstitut für Chemotherapie Frankfurt a. M., **Zur Kenntnis der Proteasen des B.-sporogenes. XI.: Über eine neue Proteinase und über aktivierbare Peptidasen.** (Biochem. Z. **300**, 89, 1939.)

Die beim Wachstum des B.-sporogenes unter anaeroben Bedingungen schon sehr frühzeitig in die Kulturflüssigkeit übergehende Proteinase ist ohne Hilfsstoff schon bei p_H 7 vollaktiv. Sie unterscheidet sich von der ihr an sich nahestehenden Pyozyaneusproteinase dadurch, daß sie Klupein nicht angreift und daß ihr Spaltungsvermögen gegenüber Kasein um ein Vielfaches größer ist als gegenüber Ovalbumin, Pepton und Gelatine, während das Kaseinspaltungsvermögen der Pyozyaneusproteinase (wie auch das gegenüber Ovalbumin und Pepton) stark hinter dem Gelatinespaltungsvermögen zurückbleibt. Auch ist die Sporogenesproteinase weit labiler als die Pyozyaneusproteinase, indem sie bereits bei schwach saurer Reaktion unterhalb p_H 5,4 auch schon im ungereinigten Zustand an Wirksamkeit einbüßt. Von Zystein und HCN wird sie in Konzentrationen von über $^1/_{100}$ m gehemmt. Was die Schwermetallhemmung der Sporogenesproteinase anbelangt, so wird die Kaseinspaltung von $^1/_{1000}$ m Kupfer um 50 Proz. herabgesetzt, während die Ovalbumin-, Gelatine- und Peptonspaltung davon nicht beeinflußt waren. Es wird angenommen, daß die Schwermetalle, von denen Hg noch stärker hemmt als Cu, Mangan jedoch überhaupt nicht, auf das Substrat einwirken und bestimmte Angriffsstellen des Kaseinmoleküls blockieren. Eisen, bzw. Zystein-Eisen bewirken eine beträchtliche Steigerung des Kasein- und Peptonabbaus, aber nur dann, wenn die Sporogenesproteinase gleichzeitig noch Peptidasen enthält, die unter diesen Bedingungen an der Proteolyse teilnehmen. Ein hoher Prozentsatz normaler Seren vom Mensch, Pferd, Rind, Schwein, Hammel und Kaninchen hemmt die Sporogenesproteinase gegenüber Kasein und Gelatine. Sch.

Schöberl, A., und M. Fischer, Chemisches Institut Würzburg, **Über Schwefelgehalt und Aktivierbarkeit von Papain.** (Biochem. Z. **302**, 310, 1939.)

Bei der Reinigung von Papain-Handelspräparaten durch Umfällen aus wässeriger Lösung mit Azeton oder Methanol bei gleichzeitiger Inaktivierung mit H_2O_2 nach Bersin (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **220**, 209, 1933; **233**, 59, 1935; **222**, 177, 1933; Biochem. Z. **278**, 340, 1935) steigt der N-Gehalt annäherungsweise bis zum N-Wert der Eiweißkörper an. Gleichzeitig geht der nach van Slyke bestimmbare Aminostickstoff zurück, was auf der Entfernung niedermolekularer Eiweißbruchstücke beruhen dürfte. Der in Rohpräparaten des Handels und im eingetrockneten Milchsaft von Carica papaya zwischen 2,75 und 3,17 Proz. schwankende Schwefelgehalt, der auch durch Umfällen nicht wesentlich verändert wird, setzt sich zusammen aus etwa 50 Proz. Sulfatschwefel und ebensoviel organisch gebundenem Schwefel, der in der Hauptsache als Zystin vorliegt. Bei der Reinigung steigt der Zystingehalt an, beispielsweise von 3,68 Proz. auf 4,64 bzw. 5,93 Proz. Die kolorimetrische Zystinbestimmungsmethode mit Hilfe von Phosphorwolframsäure liefert bereits nach dreistündiger Säure-

hydrolyse konstante Werte, während die parallel ausgeführten van Slyke-Bestimmungen anzeigen, daß die Peptidbindungen erst nach 6 Stunden vollständig gelöst sind. Demnach lassen sich auch in höhermolekularen Eiweißbruchstücken des Papains richtige SS-Äquivalente mit Hilfe der Bestimmungsmethode Schöberl's (Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1422, 1937; Biochem. Z. **295**, 377, 1938; Liebigs Ann. Chem. **534**, 210, 1938) ermitteln. Außer Zystin wird Methionin gefunden, und zwar in zwei Präparaten 1,12 und 1,47 Proz.

Die Wirksamkeit der verschiedenen Papainpräparate wird mit Hilfe von van Slyke-Bestimmungen ermittelt. Wie die Prüfung der mit H_2O_2 gereinigten Fermentproben ergibt, läßt sich die Aktivität durch dieses Oxydationsmittel nicht vollständig unterbinden. Allerdings treten bei derartigen Präparaten durch nachträgliche HCN-Aktivierung Wirkungssteigerungen von weit über 100 Proz. auf. Thioglykolsäure und Thiohydrakrylsäure erweisen sich für gereinigte Papainpräparate als ausgezeichnete SH-Aktivatoren, die die Wirkung von Zystein oder SH-Glutathion oft übertreffen. Dagegen ist bei rohen Fermenten eine Aktivierung mit SH-Verbindungen der durch HCN deutlich unterlegen, was wahrscheinlich auf Schwermetallspuren zurückzuführen sein wird.

Es kann nun weiter der Nachweis erbracht werden, daß auch Disulfide unter den Bedingungen einer das Ferment schonenden Hydrolyse nach Gleichung

$$R—SS—R+HOH=RSH+RSOH$$

als Papainaktivatoren wirken können. Wie am Beispiel der Dithiodiglykolsäure gefunden wird, vermag dieses Disulfid durch eine 5stündige Vorbehandlung bei 40° und bei p_H 10 bereits um 48,4 Proz. zu aktivieren und bei p_H 11—11,5 sogar um 80—90 Proz. Damit wurden von Dithiodiglykolsäure annähernd dieselben Wirkungssteigerungen erzielt wie von Thioglykolsäure. Auffallenderweise ist die relativ stark alkalische Reaktion, die ohne SH-Verbindungen zu erheblichen Fermentschädigungen führt, bei der Aktivierung durch Dithiodiglykolsäure infolge der gleichzeitigen Anwesenheit von Thioglykolsäure unschädlich für Papain. Sch.

Maschmann, E., Forschungsinstitut für Chemotherapie in Frankfurt a. M., **Über Bakterienproteasen. XII.: Zur Kenntnis der Dipeptidasen anaerober Bakterien.** (Biochem. Z. **302**, 332, 1939.)

Nach einer früheren Untersuchung des Verfassers (Naturwiss. **27**, 276, 1939) liegen die in Kulturflüssigkeiten obligater anaerober Bakterien vorhandenen Dipeptidasen in fast völlig inaktiviertem Zustand vor. Erst durch Hinzufügen von Zystein oder Eisen(II)-Salz ist eine schwache dipeptidasische Wirksamkeit zu beobachten und erst der gleichzeitige Zusatz dieser beiden Substanzen vermag das Ferment soweit zu „synthetisieren", daß nun die jeweils optimale Spaltung von Leuzylglyzin (LG), Alanylglyzin (AG), Glyzylalanin (GA) und Glyzylglyzin (GG) voll in Erscheinung treten kann. Einen besonders hohen Gehalt an Dipeptidasen enthalten die Kulturen des Bacillus sporogenes, einen geringeren die des B-perfringens und des B-paludis, während der Dipeptidasengehalt der übrigen pathogenen Anaerobier wie B-tetani, B-oedematiens, B-histolyticus, B-botulismus und Vibrio septicus erst bei sehr viel längerer Einwirkungszeit ein entsprechendes Spaltungsvermögen aufweisen können.

Wie am Beispiel gereinigter Dipeptidasen gezeigt wird, werden die durch Eisen-Zystein aktivierten Dipeptidasen durch H_2O sofort reversibel inaktiviert, wobei FeS gebildet wird. Man hat daher H_2S auch in der Kulturflüssigkeit als Vergiftungsstoff für die bei der Autolyse ausgeschiedenen Dipeptidasen zu betrachten, deren als Co-Enzym fungierendes Eisen durch Sulfidbildung ausgeschaltet wird. Der Übertritt der Dipeptidase des Bac. botulismus in die Nährflüssigkeit läuft der Autolyse der Bakterien parallel. In den Anfangszeiten der Bebrütung der sich zunächst stark vermehrenden Organismen ist nur wenig durch Eisen-Zystein aktivierbare Dipeptidase vorhanden. Diese steigt jedoch am 2. Tage mit dem Stillstand der Vermehrung stark an und bleibt dann einige Tage konstant, um vom 5. Tage an wieder abzunehmen. Damit ist erwiesen, daß die Dipeptidase keine extrazelluläre Bedeutung für die betreffende Bakterienart hat, sondern ein Endoenzym darstellt.

Für die Reinigung der verschiedenen Anaerobierdipeptidasen hat sich vor allem die Dialyse aber auch die Fällung mit Ammonsulfat und eisgekühltem Methylalkohol bzw. Azeton bewährt. Die Eigenschaften des Enzyms, durch Zystein-Eisen aktiviert zu werden, wird durch die Reinigung nicht verändert, jedoch nimmt die Stabilität beim Liegen im Eisschrank mit zunehmendem Reinheitsgrad der Präparate stark ab, wobei stets das Glyzylpeptid-Spaltungsvermögen schneller zurückgeht als das Leuzylglyzin-Spaltungsvermögen.

Das Aktivitäts-p_H-Optimum liegt bei allen untersuchten Dipeptidasen gegenüber den verschiedenen Substraten bei p_H 7,8. Versuche, bei diesem p_H das zur Aktivierung bisher unentbehrliche Fe II durch Mangan, Nickel, Kobalt, Zink, Kupfer und auch Magnesium zu ersetzen, führen zu dem Ergebnis, daß nur das Mangan als Ersatz für Eisen in Frage kommt, daß aber je nach der Herkunft der Dipeptidase und der Natur des Substrates bei der Auswechslung des Eisens durch Mangan teils bessere und teils schlechtere Spaltungsergebnisse erzielt werden. Was eine Ersetzbarkeit des Zysteins durch andere organische Sulfhydrylverbindungen anbelangt, so erweisen sich Thioglykolsäure, Thiomilchsäure, Thiobuttersäure und Thioäpfelsäure gegenüber Zystein als gleichwertig. SH-Glutathion zeigt ein abweichendes Verhalten, indem es in Gegenwart von Fe und Mn stets schwächer aktivierend wirkt als Zystein. Natriumthiosulfat wirkt überhaupt nicht aktivierend und Schwefelwasserstoff inaktiviert sofort durch Fällung des Eisens als Sulfid; in Gegenwart von Mangan wirkt jedoch H_2S in etwa gleichem Ausmaße aktivierend wie Zystein. Auch durch Natriumsulfit oder Askorbinsäure kann Zystein teilweise vertreten werden, doch wird hierdurch die Wirksamkeit je nach der Herkunft der Dipeptidase mehr oder weniger stark herabgesetzt. Durch Blausäure werden die durch Eisen-Zystein aktivierten Dipeptidasen gehemmt, wobei zur vollständigen Hemmung ungefähr 8—10 Mol HCN für 1 Atom Fe erforderlich sind. Dagegen ist bei mit Mangan-Zystein aktivierten Dipeptidasen kaum ein hemmender Einfluß durch Blausäure zu erkennen. Eine Behandlung von Sporogenes-Dipeptidase mit Jodessigsäure vor der Aktivierung führt nur zu einer teilweisen Herabsetzung der Wirksamkeit, während Jod das Enzym bzw. sein Trägerprotein vollständig inaktiviert.

Faßt man die vorstehend geschilderten Einzelbefunde zusammen, so ergibt sich für den Gesamtvorgang der Fermentaktivierung folgendes Bild: Durch

Zystein oder einige andere SH-Verbindungen wird die zunächst nicht aktive Anhydro-apo-dipeptidase zur Apodipeptidase reduziert, die sich mit als Co-Enzym fungierendem Fe(II) oder Mn(II) zum vollaktiven Apo-dipeptidase-Eisen II (Mangan II) verbindet. Wahrscheinlich ist nun die Dipeptidase der verschiedenen Anaerobier nicht einheitlich, sondern aus mehreren Apodipeptidasen zusammengesetzt. Hierdurch erklärt sich ihre in quantitativer Hinsicht verschiedene Substratspezifität, spalten doch die mit Fe-Zystein aktivierten Sporogenes-, Perfringens-, Ovitoxikus- und Agnidipeptidasen Glyzyl-dipeptide schneller als LG und AG, während die Histolytikus-, Para- und Rauschbrand-, Botulismus- und Tetanusdipeptidasen LG rascher als AG und die Glyzyldipeptide spalten. Von diesem Spaltungsvermögen in Gegenwart von Fe (II) ist das nach Mn (II)-Aktivierung erzielbare in quantitativer Hinsicht verschieden, indem die obigen Gruppen der Dipeptidasen beide LG, GL und GG viel langsamer spalten als durch Fe (II)-Aktivierung. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß Mangan von den gleichen Apo-dipeptidasen gebunden wird wie Eisen. Unverständlich bleibt dagegen die Beobachtung, daß AG und GA von den Mn-Dipeptidasen der ersten Gruppe rascher zerlegt werden als von den entsprechenden Fe-Verbindungen. Sch.

Maschmann, E., Forschungsinstitut für Chemotherapie in Frankfurt a. M., **Über Bakterienproteasen. XIII. Mitt.: Über die Abwesenheit einer für die Wirksamkeit notwendigen Karbonylgruppe in den Anaerodipeptidasen.** (Biochem. Z. **303**, 145, 1939.)

Läßt man auf die keimfrei filtrierten Bouillonkulturen des B. perfringens, B. sporogenes, B. paludis, B. histolytikus und B. botulinus bzw. auf die in ihnen enthaltenen gereinigten Dipeptidasen (vgl. XII. Mitt. Biochem. Z. **302**, 332, 1939) nach ihrer Aktivierung durch Zystein-Eisen oder Mangan-Eisen Karbonylreagenzien wie Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin oder Semikarbazid bei p_H 7,8 und 40° bis 60 Min. lang einwirken, so wird die Spaltung der später zugefügten, aus Leuzylglyzin (LG), Glyzylglyzin (GG) oder Alanylglyzin (AG) bestehenden Substrate in keiner Weise verzögert. In verschiedenen Fällen kann eine Wirkungssteigerung beobachtet werden. Es kann somit mit Sicherheit auf die Abwesenheit einer Aldehyd- oder Ketogruppe in aktiven Anaero-dipeptidasen geschlossen werden. In nicht aktiviertem Zustand werden die aus Eiweiß bestehenden Trägersubstanzen der Enzyme, und zwar außer den Dehydroapodipeptidasen auch die aus ihnen durch Zysteineinwirkung (ohne Fe oder Mn) gewonnenen Apodipeptidasen durch die genannten Karbonylreagenzien mehr oder weniger stark geschädigt. Hierbei ist die Schädigung durch Hydrazin nur sehr gering, die durch Phenylhydrazin am stärksten, während Semikarbazid keine Wirkungseinbuße hervorruft. Die vielleicht auf oxydativen Vorgängen beruhende und hauptsächlich durch Phenylhydrazin verursachte Schädigung, von der die Sporogenes-apodipeptidasen weit stärker betroffen werden als die Perfringens-apodipeptidasen, ist ohne Einfluß auf den Hauptbefund, daß im aktiven Enzym keine reaktionsvermittelnde Karbonylgruppe vorliegt. Sch.

Lichtenstein, I., Physiologisch-chemisches Institut Münster, **Zahl und Dissoziationsbereich der ionogenen Gruppen und die Dissoziationskurve der Eiweißkörper.** (Biochem. Z. **303**, 13, 1939.)

Es wird geprüft, ob und in welchem Ausmaße die Pufferungskurve der Proteine mit dem Pufferungsbereich und der Zahl der in ihnen enthaltenen ionogenen Gruppen übereinstimmt. Die letzteren können infolge der Peptidnatur der Eiweißkörper nur von überzähligen H-abgebenden oder -aufnehmenden Gruppen der trivalenten Aminosäuren herrühren. Die Dissoziation dieser Gruppen ist meist schon bei einem p_{ah} nachweisbar, das 1,5 Einheiten kleiner ist als das p_k' und ist vollständig bei einem p_{ah}, das um 1,5 Einheiten größer ist als das p_k'. Eine Beeinflussung der p_k-Werte der überzähligen Gruppen trivalenter Aminosäuren durch ihren Einbau in Peptidketten ist, wie an Hand zahlreicher Literaturbelege nachgewiesen wird, praktisch nicht feststellbar. Es sollte daher der Dissoziationsbereich dieser Gruppen auch im Eiweiß annäherungsweise derselbe sein wie bei den freien trivalenten Aminosäuren und deren Peptiden. Tatsächlich ergibt der Vergleich der Pufferungskurven von Eiweißkörpern in Wasser, Alkohol und Formaldehydlösungen vor und nach Desaminierung bei manchen Proteinen die Zahl und den Dissoziationsbereich aller Gruppen, die zwischen p_{ah} 1,5 und 12,5 puffern. Bei Gelatine entspricht der gefundene Dissoziationsbereich und die Zahl der Amino- und Imidazolgruppen, die zwischen p_{ah} 1,5 und 12,5 puffern, dem Gehalt der Gelatine an Lysin und Histidin. Dagegen ist die Zahl der freien zwischen p_{ah} 1,5 und 5,5 puffernden Karboxylgruppen bei Gelatine und kristallisiertem Eialbumin etwa doppelt so groß als der auf Grund der Bausteinanalyse ermittelte angebliche Gehalt an zweibasischen Aminosäuren. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß bei allen höheren Eiweißkörpern die Zahl der COOH-Gruppen viel größer ist als bisher angenommen wurde. Die aus dem Arginin stammenden Guanidingruppen können im Gegensatz zu den bei p_{ah} 6—12 puffernden Imidazol-, α-Amino-, ε-Amino- und Tyrosin-OH-Gruppen nicht zur Erklärung der Pufferungskurve herangezogen werden, weil sie, wie bei Gelatine und Eialbumin gezeigt wird, erst bei einem $p_{ah} > 12$ puffern.

Berücksichtigt man die genannten Untersuchungsergebnisse bei der Berechnung des isoelektrischen Punktes der Gelatine, die in 1 g $86 \cdot 10^{-2}$ Millimol basischer und $96 \cdot 10^{-2}$ Millimol elektrochemisch nachweisbarer COOH-Gruppen besitzt, so liegt der wahre I. P. bei p_{ah} 5,0, während sich auf Grund der Bausteinanalyse aus dem gefundenen Gehalt von $88 \cdot 10^{-2}$ Millimol freier Guanidin- und Aminogruppen und von nur $42 \cdot 10^{-2}$ Millimol freier Karboxylgruppen ein falscher I. P. von $p_{ah} > 8$—9 ergibt. Sch.

Kausche, G. A., und H. Ruska, Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft und dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.-G., **Die Struktur der „kristallinen Aggregate" des Tabakmosaikvirusproteins.** (Biochem. Z. **303**, 221, 1939.)

Bekanntlich kann man das Tabakmosaikvirusprotein (TM-Protein) in natürlichem Zustande in den Trichomen viruskranker Pflanzen in Form von wohlausgebildeten Hexaedern nachweisen und in vitro aus hochkonzentrierten Lösungen (Kausche, Mitt. d. Biol. Reichsanstalt **59**, 22, 1939) darstellen. Abweichend von dieser Kristallstruktur erhält man aus hochgereinigten und konzentrierten Lösungen des TM-Proteins durch Aussalzen mit Ammonsulfat eine Abscheidung des Proteins in Form von Kristallnadeln, deren Größe vom Ammonsulfatgehalt und der Viruskonzentration abhängt und deren Struktur bei licht-

optischer Untersuchung auch bei stärksten Vergrößerungen als völlig homogen erscheint. Die elektronenoptische Auflösung des ammonsulfatfällbaren TM-Virus mit Hilfe des Siemens-Übermikroskops nach E. Ruska und B. v. Borries ergibt jedoch, daß die nadelförmigen Gebilde zwar alle Merkmale einer „höheren Orientierung" im Sinne der Röntgenometrie aufweisen, daß sie aber keine Kristalle mit „maximaler Orientierung" darstellen. Die äußerst eindrucksvollen übermikroskopischen Aufnahmen lassen erkennen, daß das TM-Protein Aggregate bildet, in denen stäbchenförmige Bausteine in hauptsächlich linearer Richtung parallel zusammengefügt sind. Innerhalb der parallel geordneten Aggregate lagern sich die Bauelemente nicht regelmäßig an, so daß eine Ausbildung von Schichtebenen nicht nachweisbar ist. Die Dimensionen der Grundelemente liegen im molekularen Bereich. Wahrscheinlich erfolgt ihre laterale Aggregation zum parakristallinen Nadelgebilde, das als Mizell im Sinne Naegeli's bzw. als Kolloidmolekül im Sinne Staudinger's aufzufassen ist, durch Kohäsionskräfte der Moleküle und nicht durch substantielle Bindungen. Sch.

Bayerle, H., Pathologisches Institut München, **Über die Verdaulichkeit von Tumorgewebe durch normale Enzyme.** (Biochem. Z. **303**, 251, 1939.)

Da nach alten Erfahrungen der Enzymchemie der Einbau von d-konfigurierten Aminosäuren in Peptiden die Spaltbarkeit durch Enzyme beeinträchtigt oder aufhebt, ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das an d-Aminosäuren reiche Tumoreiweiß (vgl. Kögl und Erxleben, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **258**, 57, 1939) dem Angriff normaler proteolytischer Enzyme widersteht. Zur Prüfung einer solchen Möglichkeit wurde fein zerriebenes Tumorgewebe aus Lebermetastasen zunächst 24 Stunden bei p_H 6,0, dann 3 Tage bei p_H 4,0 autolysiert, sodann 3 Tage mit Pepsin bei p_H 1,8, hierauf 2 Tage mit enterokinasehaltigem Trypsin bei p_H 8,1 und schließlich mit einem Di- und Aminopolypeptidase enthaltenden Schweinedarmextrakt nochmals zwei Tage lang ebenfalls bei p_H 8,1 behandelt. Auf diese Weise hinterblieben aus 250 g Tumorgewebsbrei nur 2 g eines nach der Verdauung durch Zentrifugieren abscheidbaren unlöslichen Proteins, während die gleiche Menge des in physiologischem NaCl fein verteilten Tumors vor der Verdauung 24,9 g ergab. Es gingen somit 90 Proz. des in physiologischem NaCl unlöslichen Tumorproteins durch den Angriff der Proteinasen in Lösung. Der durch NaCl in Lösung gegangene und mit Azeton fällbare, hauptsächlich hochmolekulares Eiweiß enthaltende Anteil des Tumors erfährt durch den Verdauungsprozeß eine Zunahme von 8,5 auf 14 g, jedoch besteht die proteolytisch gelöste und mit Azeton gefällte Menge nun in der Hauptsache aus niederen Eiweißbausteinen. Das Versuchsergebnis zeigt, daß die Proteine der Tumorzellen sich gegenüber natürlichen, körpereigenen Fermenten nicht so resistent verhalten, wie dies infolge ihres Gehaltes an d-Aminosäuren zu erwarten wäre. Hieraus schließt der Verf., daß das Vordringen von Tumorzellen in einem von ihnen befallenen Organismus nicht darauf beruhen kann, daß den normalen Zellen mangels spezifischer proteolytischer Fermente die nötigen Abwehrkräfte fehlen, um der Invasion Einhalt zu bieten, sondern daß es auch am Fermentsystem des wachsenden Tumors liegen muß, wenn es ihm trotz seiner leichten Angreifbarkeit in normales Gewebe vorzudringen gelingt. Sch.

Dyckerhoff, H., und G. Ruhl, Pathologisches Institut München, **Über den Antithrombingehalt des Blutes im anaphylaktischen Zustand.** (Biochem. Z. **303**, 316, 1940.)

Obgleich bei Kaninchen, die mit einer Reihe von Proteinen sensibilisiert wurden, eine Veränderung der Blutgerinnungszeiten nicht zu beobachten war, bildete sich im Blut dieser Tiere Antithrombin in beträchtlichen Mengen. Um dieses nachzuweisen, wurde das antithrombinhaltige Kaninchenserum einmal zu einem aus Oxalatplasma und Kalzium, zum anderen zu einem aus Magnesiumsulfat und Thrombin bestehenden Gerinnungssystem zugesetzt. In letzterem Falle wurde nach Dyckerhoff und Kürten (Biochem. Z. **284**, 111, 1936) hergestelltes Trockenthrombin verwandt. In beiden Fällen ergab sich eine, besonders nach Zerstörung des Eigenthrombins durch Erhitzen auf 58° in Erscheinung tretende Erhöhung der Gerinnungszeiten, die auf den erhöhten Antithrombingehalt der anaphylaktischen Seren zurückgeführt wird. Antithrombin stammt nicht von den durch die Injektion von Bluteiweißkörpern in den Kreislauf gebrachten Thrombinmengen, denn es tritt in gleichem Ausmaß bei Sensibilisierung mit Kasein, Thrombin und Papain auf. Somit sind die antithrombinbildenden Eigenschaften nicht einem Ferment, sondern Proteinen allgemein zuzuschreiben. Schließlich wurde noch der Nachweis gebracht, daß das im Kaninchen gebildete Antithrombin auf das Thrombinferment aller untersuchten Tierarten (Schaf, Pferd, Rind, Kaninchen) wirkt und daher nicht als artspezifisch aufgefaßt werden kann. Sch.

Pfankuch, E., Biologische Reichsanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin, **Trübungsmessungen an Virusproteinen bei verschiedenen Aziditäten.** (Biochem. Z. **303**, 342, 1940.)

Mit Hilfe des Pulfrich-Photometers der Firma Zeiss wurden Trübungsmessungen mit Tabakmosaik-(TM)-Virus, Aukubamosaik(AM)-Virus und Kartoffel-X-Virus durchgeführt. Die mit Zitratpuffer erhaltenen Aziditätstrübungskurven des TM- und AM-Virus sind fast identisch. Sie zeichnen sich durch eine konstante Trübung im p_H-Bereich 4—9 aus, steigen bei p_H 4,0 steil zu einem gut definierten Maximum an, um bei p_H 3 ebenso steil wieder abzufallen. Das gefundene Trübungsmaximum hängt in geringem Grade von der Pufferzusammensetzung ab, es liegt für beide Virusarten bei Verwendung von Zitratpuffer bei p_H 3,2, von Malonatpuffer bei p_H 3,3—3,5 und entspricht ungefähr dem isoelektrischen Punkt, für den auf Grund von Elektrophoreseversuchen in der Literatur ein p_H von 3,3 angegeben wird. Die Aziditätstrübungskurve des Kartoffel-X-Virus unterscheidet sich sehr stark von denen der beiden vorgenannten Virusarten, indem sie ein nur flach ausgeprägtes Trübungsmaximum zwischen p_H 3 und 5 aufweist. In diesem Falle kann von einem isoelektrischen Punkt nicht gesprochen werden und offenbar ist das Kartoffel-X-Virus nicht homodispers. Auch kann gezeigt werden, daß das Kartoffel-X-Virus gegen Säuren besonders empfindlich ist, denn die bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen als p_H 5,0 beobachteten Proteinaggregate zerfallen bei der Rückneutralisation nicht wieder. Dieser irreversiblen Aggregation läuft eine irreversible Inaktivierung des Virus parallel. — Interessante Aufschlüsse über die Struktur des Virus gibt ein Vergleich der reversiblen und symmetrischen Aziditätstrübungskurve des TM-Virus mit der Aziditätsviskositätskurve. Die letztere erreicht

bei einem p_H von 4,24, wo die Trübung noch nicht zunimmt, bereits ein erstes Maximum. Als Ursache für diese Divergenz wird eine rein lineare (übrigens auch elektronenmikroskopisch nachweisbare) Polymerisation der Virusmoleküle angenommen, die das Achsenverhältnis der Stäbchen vervielfacht und die Viskosität entsprechend erhöht, den Querschnitt der Stäbchen und die Lichtabbeugung jedoch nicht verändert. Erst mit dem Auftreten einer lateralen Polymerisation von p_H 4 ab, die den Querschnitt der Teilchen vergrößert, setzt eine Trübungszunahme ein, während infolge Verminderung des Achsenverhältnisses die Viskosität absinkt. Im isoelektrischen Punkt fällt infolge maximaler seitlicher Aggregation das Trübungsoptimum mit einem Viskositätsminimum zusammen. Da auf der sauren Seite des isoelektrischen Punktes die seitliche Polymerisation aufgelöst wird, sinkt die Trübung wieder ab, und die Viskosität steigt zu einem zweiten bei p_H liegenden Maximum an. Schließlich nimmt aber auch die Viskosität bei einem p_H 2,12 wieder ab, da bei dieser Wasserstoffionenkonzentration auch die linearen Polymerisate in einzelne kürzere Moleküle zerfallen. Sch.

Büsing, K. H., und F. Peters, Hygienisches Institut Marburg/Lahn, **Über die Askorbinsäurebildung des B.-prodigiosus aus Xylose.** (Biochem. Z. **304**, 134, 1940.)

In 1 Proz. Pepton und 2 Proz. Xylose enthaltender Bouillon wird vom B.-prodigiosus eine reduzierende Substanz gebildet, die nach der Methode von Woodwarr und Frey (J. of biol. Chem. **97**, 465, 1932) bestimmt werden kann. Der Zuwachs erfolgt proportional mit der Bebrütungsdauer. Im Tier-Mangelversuch vermag die vom B.-prodigiosus gebildete Substanz antiskorbutische Wirksamkeit zu entfalten, so daß sie als identisch mit Askorbinsäure angesehen werden kann. Sch.

Ebbecke, U., Physiologisches Inst. Bonn, **Über die Fibringerinnung als Polymerisations-Kristallisationsvorgang.** (Biochem. Z. **304**, 177, 1940.)

Ausgangspunkt der Untersuchung ist eine Beobachtung der Plasmagerinnung mit Hilfe des Ultramikroskops, nach der durch Zusatz gerinnungshemmender Mittel die Gerinnung nicht mehr unter Bildung typischer Nadeln verläuft, sondern unter einer von dieser Erstarrungsart scheinbar ganz verschiedenen „Körnchenbildung" verläuft. Während die „Nadelgerinnung" den Eindruck eines Kristallisationsvorganges erweckt, unterscheidet sich die „Körnchengerinnung" nicht von einer gewöhnlichen Gelbildung, wie sie auch beim Erstarren vieler Gallerten, wie Agar, Gelatine, Kieselgel, und auch bei der Labgerinnung der Milch unter dem Ultramikroskop erkennbar ist. Die chemische Natur der gerinnungshemmenden Stoffe (Heparin, Hirudin, Ca-Überschuß) ist ohne Einfluß auf die körnige Erstarrungsform des Plasmas, wohl aber ist eine Auswirkung der jeweiligen Dosierung des gerinnungshemmenden Mittels darin zu erblicken, daß an Stelle von Körnchenhaufen oder Körnchenreihen auch längere Stäbchen oder verschieden starke mehr oder weniger gebogene Fäden an Stelle von Nadeln erhalten werden können. Verf. spricht die Ansicht aus, daß die drei Hauptformen der Gerinnung, der Nadelgerinnung, der fädigen und der körnigen Gerinnung auf demselben Vorgange beruhen, und daß zu seiner Analyse Erfahrungen aus der Mineralogie und Kristallographie heranzuziehen sind. Insbesondere wird auf die nahe Beziehung der verschiedenen Gerinnungserscheinungen zur Form und Entstehung der Embryonalkristalle und Kristallite (Globulite, Margarite, Longulite, Trichite) Vogelsang's hingewiesen. Das Verhältnis von Keimzahl, Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit, die unspezifisch katalysierende Grenzflächenwirkung (Wandflächen, Fremdpartikel), die wachstumshemmende Wirkung gelöster Fremdstoffe werden in ihrer Gesetzmäßigkeit für Kristallisation und Fibrinausscheidung (und ähnlich Ausfällung von Virusprotein) erörtert. Als ein der Kristallisation des Fibrins vorhergehender, durch Fermentwirkung ausgelöster Denaturierungsvorgang wird die Polymerisation (Polykondensation) betrachtet, deren Reaktionskinetik (Induktionsperiode, Keimbildung, Kettenwachstum, Kettenabbruch, Stabilisatorwirkung) mit dem Gerinnungsverlauf in Parallele gesetzt wird. Sch.

Pfankuch, E., G. A. Kausche und H. Stubbe, Biolog. Reichsanst. f. Land- und Forstwirtschaft und K. W. I. für Biologie, Berlin Dahlem, **Über die Entstehung, die biologische und physikalisch-chemische Charakterisierung von Röntgen- und γ-Strahlen induzierten „Mutationen" des Tabakmosaikvirusproteins.** (Biochem. Z. **304**, 238, 1940.)

Bestrahlt man von TM (Tabakmosaik)-Virus befallene Blätter von Samsuntabak mit 12000—14000 Röntgeneinheiten bzw. mit γ-Strahlen eines 10 mg Mesothoriumpräparates, so bilden sich Varianten des normalen TM, die sich von diesem biologisch durch veränderte Krankheitsbilder unterscheiden. Zum Nachweis der Veränderungen wird der Preßsaft infizierter bestrahlter Blätter in großer Verdünnung auf Datura stramonium oder Nicotiana glutinosa verimpft und die entstandenen Einzelherde, solange sie eng begrenzt sind, auf total reagierende Samsunpflanzen übertragen. Von 139 derartiger Verimpfungen gingen 91 an und von den befallenen zeigte eine Pflanze deutlich veränderte Symptome. Die so erhaltene Mutante (TM 44) erwies sich in 7 Generationsversuchen als konstant verändert gegenüber normalem TM-Virus. Die Häufigkeit des Entstehens dieser bzw. zweier anderer Varianten mit denselben Eigenschaften (TM 46 und TM 35) betrug bei sechsfacher Wiederholung 2 Proz. Eine bei der Radiumbestrahlung gefundene Variante (TM 88),die dem vorerwähnten Typ ähnelte, konnte zu etwa 4—5 Proz. beobachtet werden. Schließlich ließ sich noch ein dritter Typ einer Mutation mit einer Häufigkeit von 10—15 Proz. feststellen (TM 50 und TM 58), dessen Symptombilder unter sich gleich, jedoch von den übrigen Varianten verschieden waren. Von den erwähnten Mutanten wurden die beiden Typen TM 44 und TM 50 sowie die Radiumvariante TM 88 näher untersucht. Die pathogene Aktivität war in quantitativer Hinsicht bei TM 44 und TM 88 gegenüber normalem TM erheblich erhöht, bei TM 50 sehr vermindert. Quantitativ lagen die Titer der Mutanten meist niedriger als beim normalen TM. Auch konnten veränderte Inkubationszeiten festgestellt werden. Da es nahelag, für die beobachteten Veränderung der biologischen Eigenschaften bei den verschiedenen Varianten des TM-Virus eine Veränderung der Molekülbeschaffenheit anzunehmen, wurden physikalische chemische Analysen an gereinigten Viruspräparaten durchgeführt. Die Reinigung erfolgte bei allen Mutanten und dem normalen TM-Virus nach der früher (Biochem. Z. **299**, 334, 1938) von Pfankuch und Kausche beschriebenen Methode. Die Bestimmung der Sedimentations-

konstante ergab, daß die neuen Formen dasselbe Grundmolekulargewicht besitzen wie normales TM-Virus, woraus hervorgeht, daß eine Aufspaltung des Virusmoleküls in kleinere Bruchstücke durch die Bestrahlung nicht erfolgt. Dagegen geht aus Viskositätsmessungen und aus einer Berechnung des Reibungsverhältnisses zur normalen Form hervor, daß die Mutante TM 44 ein höheres Polymeres des normalen TM darstellt. Schon mit Hilfe der nephelometrischen Methode lassen sich die neuen Mutanten von der normalen Form differenzieren. Zum Beispiel zeigt sich eine gegenüber dem normalen TM-Virus verstärkte Aggregationsneigung des TM 44 in einem schnelleren Anstieg der spezifischen Trübung bei p_H-Werten nahe dem isoelektrischen Punkt. Ferner treten bei steigendem Ammonsulfatgehalt charakteristische Unterschiede zwischen den verschiedenen Mutanten auf. Vergleicht man die spez. Trübungen bei einer Ammonsulfatsättigung von 18,5 Proz., so zeigt das normale TM-Virus eine gegenüber der salzfreien Lösung beträchtlich verstärkte spez. Trübung, während das Präparat TM 50 bei dieser Salzkonzentration noch keinerlei Trübungsanstieg erkennen läßt und auf der anderen Seite die Variante TM 88 schon das überhaupt mit Ammonsulfat erreichbare Trübungsmaximum erreicht. Es zeigen also die Mutanten eine von der normalen Form abweichende Hydratation. Die elektrophoretische Untersuchung mit der Apparatur von Tiselius ergibt die Einheitlichkeit der neuen Virusvarianten, deren Wanderungsgeschwindigkeit gegenüber der Urform verzögert ist, und zwar beträgt $u = -9{,}3$ (norm. TM-Virus), $= -9{,}1$ (TM 50), $-8{,}2$ (TM 44), und $-7{,}3$ (TM 88) $\cdot 10^{-5}$ qcm/sec^{-1} Volt^{-1}. Da die relativ hohen Wanderungsgeschwindigkeiten der Viren auf den Gehalt an freien Phosphorsäuregruppen des Nukleinsäureteiles zurückgeführt wird, lassen die Verschiedenheiten der Wanderungsgeschwindigkeiten der Mutanten eine chemische Veränderung des Nukleinsäureteiles des Virusmoleküls durch die Bestrahlung vermuten. Wie die P-Bestimmung zeigt, ist der Gesamt-P-Gehalt der am langsamsten wandernden Mutanten TM 88 mit 0,403 Proz. P wesentlich geringer als der 0,476 Proz. betragende des normalen TM-Virus. Somit scheint also die biologische Wirkungsänderung von chemischen Veränderungen des Virusmoleküls hervorgerufen zu werden, die sich nicht nur qualitativ, sondern sogar quantitativ erfassen lassen. Sch.

Bayerle, H., und F. H. Podloucky, Pathologisches Institut München, **Zur Frage des Vorkommens von d-Peptidasen in normalen und karzinomatösen Organen.** (Biochem. Z. **304**, 259, 1940.)

Karzinomseren entfalten in den meisten Fällen eine erhöhte Dipeptidasenwirkung gegenüber Normalseren, wie aus Spaltungsversuchen mit dl-Leuzylglyzin zu ersehen ist. In keinem Falle werden jedoch mehr als 50 Proz. des dl-Peptids gespalten. Eine Nachprüfung der Versuche von E. Waldschmidt-Leitz und K. Mayer (Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **202**, IV, 1939) ergibt, daß die von diesen Autoren gefundene Mehrspaltung von dl-Peptiden, die weit über 50 Proz. hinausgeht, nicht bestätigt werden kann. Dagegen gelingt es in wenigen Fällen, z. B. in Seren von Tumorkaninchen oder im Extrakt eines Brown-Pearce-Tumors über die 50proz. Spaltung des dl-Leuzylglyzins hinauskommen, wenn man das enzymhaltige Material nicht auf einmal, sondern in kleinen Mengen portionsweise in größeren Zeitabständen zufügt. Trotz der abgeänderten Versuchstechnik beträgt bei einem menschlichen Ca-Serum die Spaltung des dl-Leuzylglyzins nur 50 Proz., in einem anderen Falle sogar nur 21,5 Proz. Sch.

Wöhlisch, E., Physiologisches Institut Würzburg, **Zur Theorie der Thrombokinasewirkung.** (Biochem. Z. **304**, 326, 1940.)

Dyckerhoff und Mitarbeiter (Biochem. Z. **268**, 17, 1934; **284**, 111, 1936; **297**, 342, 1938) stützen ihre gegen die klassische Auffassung der Katalysatornatur der Thrombokinase gerichteten Argumente besonders auf den Befund, daß die im Serum bei Zusatz von Thrombokinase nachweisbare Thrombinmenge ungefähr der angewandten Thrombokinasemenge proportional ist. Ein derartiges Verhalten läßt sich nach Ansicht dieser Autoren nicht mit einer katalytischen Funktion der Thrombokinase bei der Thrombinbildung vereinen, sondern spreche eher für einen auf der Ausschaltung von Hemmungskörpern durch die Thrombokinase beruhenden Aktivierungsprozeß. Verfasser hält jedoch die von Dyckerhoff diskutierte Auslegung seiner Befunde nicht für stichhaltig, weil bei der Verwendung von Seren als prothrombinhaltigem Gerinnungsfaktor ein bestimmter Anteil des gebildeten Thrombins sich infolge sofort einsetzender Umwandlung in unwirksames Metathrombin dem Nachweis entzieht. Ferner weist der Verf. darauf hin, daß nach Untersuchungen von Eagle (J. gen. Physiol. **18**, 531, 1935; Medicine **16**, 95, 1937) mit nur aus Prothrombin, Kalzium und Kephalin oder Blutplättchen bestehenden, keine antithrombinartigen Stoffe enthaltenden, Gerinnungssystemen die Menge des insgesamt gebildeten Thrombins unabhängig von der Menge des Kalziums und der als Thrombokinase benutzten Kephalinemulsion bzw. der Blutplättchen ist und nur von der Menge des vorhandenen Prothrombins abhängt. Somit hat die Theorie von der katalytischen bzw. fermentartigen Natur der Thrombokinase, die lediglich die Geschwindigkeit der Thrombinbildung aus seiner Vorstufe, dem Prothrombin, reguliert, auch heute noch Gültigkeit. Sch.

Dyckerhoff, H., und D. Gigante, Pathologisches Institut München, **Über das Vorkommen von Phytothrombin in Papain. (Beziehungen des Papains zum Blutgerinnungssystem.)** (Biochem. Z. **304**, 334, 1940.)

Während die gerinnungsbeschleunigende Wirkung des Trypsins auf einer Umwandlung des Prothrombins in Thrombin und nicht auf einer direkten Fibrinogenumwandlung in Fibrin beruht, zeigt das Papain eine echte Thrombinwirkung. Wie aus der Untersuchung hervorgeht, scheint sich die thrombische Komponente des Papains unabhängig von seiner proteolytischen Komponente auszuwirken. Durch 20 Min. langes Erwärmen einer wässerigen Papainlösung auf 60° kann beispielsweise die thrombische Komponente völlig zerstört werden, während die proteolytische Wirksamkeit zur Hälfte und ein Drittel der Labwirkung erhalten bleibt. Umgekehrt bleibt die thrombische Wirksamkeit voll erhalten (aber auch 65 Proz. der ursprünglichen Labwirkung), wenn trockenes Papain drei Stunden lang auf 100° erhitzt wird, während bei dieser Behandlungsart die proteolytische Wirksamkeit vollständig zerstört wird. Auf Grund dieser Befunde ziehen die Verff. den recht weitgehenden Schluß, daß das Papain ein pflanzliches Thrombin als Beimengung enthält, das die (zuerst von Eagle beobachtete) Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin bewerkstelligt. Sch.

Blix, Gunnar, Medizinisch-chemisches Institut Upsala, **Zur Chemie der Blutserumphosphatide.** (Biochem. Z. **305**, 129, 1940.)

Aus Vergleichsbestimmungen des Phosphor- und Glyzeringehaltes sowie aus der Fettsäurebestimmung von menschlichem Serumlipoid ergibt sich, daß die Serumphosphatide außer Glyzerinphosphatiden auch glyzerinfreie Phosphatide enthalten müssen. In acht Analysen macht diese Lipoidfraktion, die wahrscheinlich aus Sphingomyelin besteht, durchschnittlich 13 Proz. des Gesamtphosphatidgehaltes aus. In den Lipoidfraktionen aus Schweine-, Kuh- und Pferdeserum ist die glyzerinfreie Lipoidfraktion geringer als im Menschenserumlipoid. Zur Ermittlung des Lezithingehaltes werden Cholinbestimmungen nach Beattie (siehe G. Bante, Biochem. Z. **305**, 136, 1940) durchgeführt. Für den Nachweis von Aminoäthanol (Kolamin) wird eine Mikromethode ausgearbeitet, mit der es gelingt, Kephalin in der Serumphosphatidfraktion nachzuweisen. Die Kolaminbestimmung erfolgt in den mit alkoholischer Natronlauge hydrolysierten Lipoidgemischen nach Verdunsten des Alkohols und Abscheidung der Fettsäuren durch Ansäuern mit Hilfe einer Vakuumdestillation über $Ca(OH)_2$, bei der das Kolamin bei 75—80° (10—15 mm Hg) übergeht und durch $^1/_{100}$ n HCl aufgefangen wird. Der nicht verbrauchte HCl-Anteil der Vorlage wird durch $^1/_{100}$ n NaOH unter Verwendung von Methylrot zurücktitriert. Sch.

Wöhlisch, E., und W. Grüning, Physiologisches Institut Würzburg, **Über die Antithrombinwirkung der Serumproteine und ihre Beziehung zur Metathrombinbildung.** (Biochem. Z. **305**, 183, 1940.)

Die Gerinnungszeit (G. Z.) eines aus 0,2proz. Fibrinogenlösung und 1proz. Thrombinlösung bestehenden Gerinnungssystem wird nicht beeinflußt, wenn das Fibrinogen vor dem Thrombinzusatz längere Zeit mit 1proz. Pferdeserumalbumin gestanden hat. Dagegen bewirkt ein Kontakt des Albumins mit Thrombin eine starke Verzögerung der G. Z. Mit steigender Temperatur nimmt die thrombinbindende Kraft des Albumins zu. Wird der Kontakt des Albumins mit Thrombin bei 37° auf 14 Stunden ausgedehnt, so wird ein Maximum der Thrombinbindung durchschritten, was vielleicht auf eine Abnahme der Bindungsfähigkeit durch Alterung des Albumins bei mehrstündiger Wärmeeinwirkung zurückzuführen ist. In der mit höherer Temperatur zunehmenden Inaktivierung des Thrombins durch Albumin kann aus Analogie zu gleichartigen Feststellungen bei der Trypsin- und Labhemmung (vgl. Landsteiner, Zbl. Bakter. **27**, 357, 1900; Hedin, Erg. Physiol. **9**, 433, 1910) eine Stütze für die Fermentnatur des Thrombins gesehen werden. Unerklärlicherweise hängt die Antithrombinwirkung des Serumalbumins auch von der Albuminkonzentration ab; sie erreicht bei 1,75—2,5 Proz. Albumin ein Maximum. Aus Versuchen, in denen der Einfluß der Albuminkonzentration auf Thrombin ohne vorhergehenden Kontakt mit diesem direkt im Gerinnungssystem untersucht wird, geht hervor, daß die G. Z. mit steigender Albuminkonzentration um so steiler ansteigt, je niedriger die angewandte Thrombinkonzentration ist. Bei käuflichen Trockenpräparaten von Serum- und Eialbumin macht sich keine Beeinflussung des Thrombins (Zunahme der G. Z.) bemerkbar.

Serumglobulin bewirkt ebenfalls bei 24stündigem Kontakt mit Thrombin eine Zunahme der G. Z. Diese ist jedoch wesentlich geringer als die durch Albumin verursachte. Auch ist die Hemmung durch Globulin im Gegensatz zur Albuminhemmung der Konzentration des Globulins direkt proportional. Die Antithrombinwirkung des normalen Serums ist somit in der Hauptsache als eine Funktion des Serumalbumins aufzufassen, worauf bereits von Lenggenhager (Helvet. med. Acta **1**, 527, 1935) und von Quick (Amer. J. Physiol. **123**, 712, 1938) hingewiesen wird. Sch.

Grüning, W., Physiologisches Institut Würzburg, **Über Fibrinolyse.** (Biochem. Z. **305**, 193, 1940.)

Serumalbumin bewirkt eine Verzögerung der häufig im Anschluß an die Gerinnung des Fibrinogens zu Fibrin sich anschließende Fibrinolyse. Die Lysehemmung ist unabhängig davon, ob die Gerinnung ohne vorherigen Kontakt oder nach längerem Kontakt mit Albumin erfolgt. Sie ist dagegen abhängig von der Serumalbuminkonzentration. Auch die Hemmung der Fibrinolyse durch gerinnungshemmende Stoffe, wie Harnstoff, NaCl, $CaCl_2$, $ZnSO_4$, Formaldehyd, Heparin, Germanin und Novirudin, ist von der Konzentration dieser Stoffe abhängig. Serumglobulin bewirkt in geringerem Grade als Serumalbumin eine Hemmung der Fibrinolyse. Diese ist jedoch nicht der Globulinkonzentration proportional. Sch.

Schultze, H., Behringwerke, Marburg/Lahn, **Über die Proteolyse von Immunseren durch Pepsin bei schwach saurer Reaktion.** (Biochem. Z. **305**, 196, 1940.)

Es werden native, normale und immunstoffhaltige Seren vom Pferd, Rind, Hammel und Menschen der Proteolyse durch Pepsin unterworfen und die Spaltung nach dem Prinzip von Rona und Kleinmann (Biochem. Z. **140**, 478, 1923) nephelometrisch mit Hilfe des Polarisationsphotometers von E. Leitz, Wetzlar, verfolgt. Hierbei entfaltet der benutzte Veronalpuffer eine stabilisierende Wirkung auf die Sulfosalizylsäuretrübungen. Da die Abnahme des Proteingehaltes im Verlaufe der Spaltungen bei allen Seren praktisch dasselbe Abhängigkeitsverhältnis von den beobachteten Trübungsabnahmen aufweist, das auch durch Änderungen des p_H im Bereich von 1,5—8,5 bei den Spaltungen und eine mehrwöchentliche Lagerung der Seren bei 5° nicht beeinflußt wird, lassen sich die mit den verschiedenen Serumsubstraten und unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhaltenen Spaltergebnisse unbedenklich miteinander vergleichen.

Beim p_H-Optimum des Pepsins (p_H 1,8—2,0) ist der Spaltungsverlauf eines normalen Pferdeserums nicht sehr verschieden von dem eines Immunpferdeserums. Dagegen treten bei p_H 4,5 starke Unterschiede in der Spaltbarkeit nicht nur bei verschiedenen Serumarten, sondern auch bei verschiedenen Immunserumtypen zutage. Optimale Spaltbarkeitsunterschiede werden jedoch erst bei sehr starken Substratverdünnungen erfaßt. Die angewandte Methode gestattet eine Analyse des Spaltungsverlaufes bei Substratverdünnungen mit nur 0,04 Proz. Eiweiß.

Im einzelnen zeigt die Untersuchung, daß bei antitoxischen Immunseren vom Pferd (Diphtherie, Perfringens und Tetanus) die Spaltbarkeit bei p_H 4,5 durch Pepsin gegenüber normalen Pferdeseren stark herabgesetzt ist. Auch antitoxische Rinder- und Hammelseren sind unter denselben Versuchsbedingungen viel resistenter gegenüber Pepsin als normale Seren dieser Tierarten.

Bei Rotlauf-, Streptokokken- und Pneumokokkenseren ist kein deutlicher Einfluß der Immunisierung auf die Spaltbarkeit erkennbar.

Der Umfang der beobachteten Änderungen in der Spaltbarkeit durch Pepsin bei p_H 4,5 steht nicht in Beziehung zur Menge der in den betreffenden Seren vorhandenen Antikörper, zum Cholesteringehalt und zum Gehalt an N-haltigen Nichteiweißkörpern. Dagegen besteht in allen Fällen eine auffallende Parallelität zwischen Spaltbarkeit und dem Albumin-Globulinverhältnis der Seren. Bei Einhaltung einheitlicher Versuchsbedingungen wird für über 40 verschiedene Seren mit einem zwischen 25 und 70 Proz. schwankenden Albumingehalt (bezogen auf das Gesamteiweiß) übereinstimmend gefunden, daß die Spaltung nach 24 Stunden ungefähr 20 Proz. höher liegt als der Albumingehalt der Seren (bestimmt nach Howe). Sch.

Haas, R., Institut für experimentelle Therapie „Emil von Behring", Marburg/Lahn, **Über die Antigeneigenschaften von Papainpräparaten.** (Biochem. Z. **305**, 280, 1940.)

Es gelingt, mit einem durch fraktionierte Azetonfällung gereinigten Papainpräparat Meerschweinchen aktiv zu sensibilisieren und die erfolgte Überempfindlichkeit durch Schockreaktion und den Anaphylaxieversuch am isolierten Uterus nach Schultz-Dale nachzuweisen. Auch beim Kaninchen läßt sich eine durch Komplementbindungsreaktion und Präzipitation nachweisbare Bildung von Antikörpern erzielen.

Setzt man das erhaltene Kaninchen-Immunserum zu Spaltansätzen mit Papain und Kasein oder Gelatine als Substrat, so beobachtet man bei ausreichendem Serumzusatz eine Hemmung der Proteolyse. Die Hemmung ist eine vollständige, wenn das gebildete Papain-Antipapainpräzipitat vor Einleitung der Spaltung entfernt wird. Mit „Pepsin Witte" gelingt es nicht, die Bildung von Antifermenten durch die Präzipitationsreaktion nachzuweisen. Sch.

Henning, K., und F. Villforth, Versuchs- und Forschungsanstalt für Wein- und Gartenbau Geisenheim a. Rh., **Experimentelle Untersuchungen zur Frage der Bakteriensymbiose in höheren Pflanzen und ihrer Beeinflussung durch „Leitelemente".** (Biochem. Z. **305**, 299, 1940.)

In Übereinstimmung mit Befunden von H. Schanderl (Gartenbau-Wissenschaft **13**, 406, 1939) gelingt es, aus dem Innern zahlreicher Pflanzen Bakterien zu isolieren. Ihre Züchtung erfolgt nach äußerlicher Sterilisation der Pflanzen auf besonders für diese Zwecke bereiteter Bohnenbrühe-Nährlösung. Es ist möglich, daß die Bakteriensymbionten bei der N-Assimilierung eine Rolle spielen. 20 von 28 untersuchten Pflanzenarten erweisen sich als Sporenbildner. Ihre Vermehrung ist besonders stark bei Tomaten, Efeu, Roggen, Hafer, Othonna crassifilia und Erdbeere. Das Wachstum der Bakterien wird spezifisch beeinflußt durch „Leitelemente" wie Vanadin, Molybdän, Kupfer, Zink, Bor und Jod, die bekanntlich in Spuren das Leben und den Stoffwechsel der Pflanzen regulieren. Insbesondere zeigen die Versuche, daß die Bakteriensymbionten von Othanna crassifolia durch Jod und Zink, die von Geranium durch Bor eine Steigerung ihrer Vitalität erfahren. Sch.

Roemheld, L.-Berlin, **Die Einschränkung der körperlichen Leistungsfähigkeit von Kranken mit Asbestose.** (Dtsch. med. Wschr. **1940**, 688. — Dtsch. Arch. klin. Med. **186**, 53, 1940.)

Diese Einschränkung ist pulminal, nicht kardial bedingt. R. E. Lg.

Tollman, J. P., E. L. Mac Quiddy und W. L. La Towsky-Omaha, Nebrasca Coll., **Akute Vergiftungen beim Tier durch intraperitoneale oder intratracheale Zufuhr von Staub.** (J. industr. Hyg. Toxicol. **21**, 514, 1939.)

Die vergiftende Wirkung war dann besonders stark, wenn der Staub Cu enthielt. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Liesegang, W.-Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene, **Das Verhalten der Abgase in der Luft.** (Kl. Mitt. Ver. Wasser, Boden-, Lufthyg. **15**, 185, 1940.)

Untersuchungen mit dem vom Verf. 1931 angegebenen Glockenverfahren (ebenda **16**, 157, 1940). Unter anderen sind die Sperrschichten (Inversionsschichten) der Atmosphäre von entscheidender Bedeutung für die Verteilung von einem Schornstein aus. Meist gelingt es dem Rauch nicht, solche Sperrschicht zu durchbrechen. Besonders günstig ist es deshalb, wenn der Schornstein über die unterste Sperrschicht reicht. R. E. Lg.

Löbner, A.-Berlin-Dahlem, Landesanst. f. Wasser-, Boden-, Lufthygiene, **Siebung, Windrichtung und Trübungsmessung und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Flugstaubeinwirkungen.** (Kl. Mitt. Ver. Wasser-, Boden-, Lufthyg. **16**, 213, 1940.)

Es kommt vor, daß eine Feuerungsanlage nach Einbau eines Entstaubers nicht weniger Flugschäden anrichtet, obgleich der Entstauber die zugesagten Gewichtsprozente der Teilchen z. B. über 50 μ wirklich zurückgehalten hat. Denn die wegen ihrer Kleinheit oder Form besonders flugfähigen Teilchen können den Hauptschaden anrichten. Man sollte deshalb mit E. Rammler (Braunkohle **38**, 675, 683, 1939) die Fallgeschwindigkeit der Teilchen zur Feststellung von Entstaubungsgraden zugrunde legen.

Die Siebung sagt darüber kaum etwas aus. Der Windsichter mit aufwärts gerichtetem Luftstrom nach H. Gonell (1928) hat auch Mängel. Die von K. Gösele (1939) vorgeschlagene lichtelektrische Trübungsmessung setzt voraus, daß der Staub stofflich einheitlich zusammengesetzt ist, was aber bei diesen Industriestauben nicht zutrifft. Löbner setzt seine Hoffnung auf einen Windsichter mit waagerechtem Luftstrom.

Bei der Entnahme von Staubproben aus Rauchgaskanälchen und Schornsteinen ist darauf zu achten, daß Teilchen dabei nicht zerbrochen werden. Auch die Abscheidung durch einen Zyklon ist in dieser Hinsicht gefährlich, da sie eine Verkleinerung des Korns bringen kann. R. E. Lg.

Jacobi-Hannover, Eisenberufsgen., **Entnebelungsanlagen in Industriebetrieben.** (Z. Gewerbehyg. Unfallverh. N. F. **17**, 21, 1940.)

Der Nebel, der durch Eintauchen von salzsäuregebeizten Blechen in Sodalösung entstand, konnte durch eine tiefstehende Gasflammenheizung beseitigt werden. R. E. Lg.

Born, H. J., und K. G. Zimmer-Berlin-Buch, K.-W.-Inst. f. Hirnforsch., **Untersuchungen an Schwebstoff-Filtern.** (Gasmaske **1940**, Nr. 2.)

Das am meisten benutzte Verfahren zur Prüfung von Filtern für Aerosole ist die Tyndallometrie. Es hat den Nachteil, daß es Isodispersität voraussetzt. Eine erhebliche Verbesserung bringt das folgende Verfahren:

Trikresylphosphat, das zerstäubt werden soll, wird vorher mit einer geringen Menge von (synthetischem) radioaktivem Phosphor behandelt. Wenn nach einiger Zeit der Umsatz der P-Isotopen zu erwarten ist, wird das Zerstäubte durch mehrere Filter geschickt und dann die Radioaktivität der einzelnen Filter gemessen. Es sind auch entsprechende Versuche mit einer künstlichen Lunge vorgesehen.
R. E. Lg.

f) Gerberei.

Küntzel, A., und M. Schwank-Darmstadt, **Sulfonierung und Emulgierung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.** (Collegium **1940**, 441.)

In diesen Gerbstoffen (die sich großenteils ableiten von Stiasny's Syntanen) ist die Sulfogruppe nicht die gerbende (also nicht die depsore, sondern eine auxodepse) Gruppe. Die Sulfogruppe schafft die Wasserlöslichkeit. Sie wird von Hautpulver gebunden, im Gegensatz zu Mineralsäuren zu 85—90 Proz. irreversibel. — Bei der Suche nach der depsoren Gruppe wurden Kondensationsprodukte mit geringerem Gehalt an Sulfogruppen hergestellt. Sie sind nur in höheren Konzentrationen löslich. Dabei wirken sulfonierte Teilchen als Emulgatoren für unsulfonierte. Bei einer gewissen Verdünnung fallen letztere fast schwefelfrei aus. Als Emulgatoren können auch gewisse aromatische Sulfosäuren dienen.

Konduktometrische Titrierung zeigt, daß Phenol und Kresol durch die Kondensation zu Novolaken chemisch verändert werden. R. E. Lg.

Küntzel, A., und M. Schwank-Darmstadt, **Der Einfluß des Sulfonierungsgrades von Novolak auf die Gerbwirkung der Novolaksulfosäuren.** (Collegium **1940**, 455.)

Der sulfonierte Novolak wird nur in Form einer freien Sulfogruppe vom Kollagen aufgenommen. Neutralisierte novolaksulfosaure Salze gerben nicht. (Sie erhöhen nur die Verleimungstemperatur etwas.)

Die Lösung von Novolaksulfosäuren enthält Teilchen verschiedenen Sulfonierungsgrades, also (gerbereitechnisch ausgedrückt) verschiedener Adstringenz. Ebenso wie aus pflanzlichen Gerbbrühen nimmt die Haut daraus bevorzugt die stärker adstringierenden auf. Die Adstringenz ist in diesem Fall umgekehrt proportional dem Sulfonierungsgrad.

Die auxodepsen, d. h. die hydrophilen SO_3H-Gruppen ermöglichen den Kontakt mit der Haut, indem sie den Gerbstoff wasserlöslich machen. Zu unterscheiden sind jene hydrophilen Gruppen, die mit den basischen Gruppen der Haut reagieren und dadurch ihre Hydrophylie verlieren, und jenen ohne solche Reaktionsfähigkeit. Nur bei ersteren kommt eine irreversible Bindung der (noch unbekannten) depsophoren Gruppe an die Haut und damit Gerbung zustande. Das erfolgt um so leichter, je weniger SO_3H-Gruppen ein Teilchen hat. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Müller-Clemm, H.-Waldhof, **Der Stand der heutigen Qualitäts-Zellstoffe.** (Papierfabrikant **38**, 309, 1940.)

Der sehr aufschlußreichen Gesamtübersicht sei nur weniges entnommen: Die Kunstseideindustrie verlangte höheren Bleichgrad. Das brachte unerwünschte Ascheerhöhung. Als die Asche durch Absäuerung vermindert war, zeigte die Viskose Verfärbung und zu niedere Viskosität. Ursache war ein Gehalt von Spuren katalytisch wirkender Metalle, die beim Absäuern hineingekommen waren. Mehrstufenbleiche hat auch hiergegen Abhilfe geschaffen.

Besonders für das Streckspinnverfahren in der Zellwollindustrie waren die Untersuchungen über den Polymerisationsgrad (Schieber und Dörr) sehr wertvoll. Es hat sich gezeigt, daß es ungünstig ist, mit einer Mischung von verschiedenen Polymerisationsgraden zu arbeiten. Geringpolymerisiertes sollte entfernt werden. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Stäger, H., und Siegfried, W.-Zürich, Abt. für industrielle Forschung des Inst. für techn. Physik an der Eidg. techn. Hochschule, **Beziehungen zwischen chemischem Aufbau, Struktur und mechanischer Festigkeit von härtbaren Kunststoffen.** (Kunststoff-Technik **10**, 193, 1940.)

Durch Untersuchung des Gefügeaufbaues von Phenoplastreinharzen mit Hilfe von Dünnschliffen wurde eine Sichtbarmachung des Gefüges ermöglicht. Weitere Versuche, wie statische Biegeversuche, Schlagbiegeversuche, Untersuchung der Fließ- und Nachwirkungserscheinungen an selbst hergestellten Phenoplastreinharzen mit verschiedenem Gehalt an Kondensationsmitteln und in verschiedenen Aushärtungsstufen ermöglichten Zusammenhänge zwischen Gefügeaufbau und verschiedenen Festigkeitseigenschaften zu zeigen.

Im weiteren wurde hingewiesen auf die große Rolle, welche die Dämpfung bei der Schlagbeanspruchung spielt. An gepreßten Phenoplasten, Aminoplasten und Melaminharzen mit verschiedenen Füllstoffen wurden weitere Versuche durchgeführt, und es wurde der Einfluß des Füllmaterials auf die Festigkeitseigenschaften untersucht. Ueberreiter.

Wepreck, B.-Preßburg, **Gewinde in Preß- und Spritzteilen.** (Kunststoff-Technik **10**, 212, 1940.)

Die Vorteile, welche die direkte Herstellung von Gewinden in der Preß- oder Spritzform mit sich bringt, lassen die indirekte bzw. nachträgliche Herstellung durch Schneidwerkzeuge unerwünscht erscheinen. Das günstigste Profil wird erörtert, und es werden Wege gezeigt, die Entformung wirtschaftlich zu gestalten. An Hand von Konstruktionszeichnungen werden alle in der Praxis auftretenden Fälle behandelt: Die Handentformung bei Vielfachformen und die maschinellen Gewinde-Entformeeinrichtungen, vom Einfachwerkzeug beginnend bis zum Vielfachwerkzeug großer Fachzahl. Ueberreiter.

Anonym, **Militärflugzeuge aus plastischen Massen.** (Mod. Plastics **17**, 25, 1940.)

In einem reicher bebilderten Überblick werden Hartkunststoffjagdflugzeuge usw. gezeigt. Es werden die Verwendungsmöglichkeiten der einzelnen Kunststoffbauelemente besprochen. Die Oberfläche dieser

Flugzeuge soll aerodynamisch hervorragende Eigenschaften besitzen. Die Vollständigkeit des Artikels kommt auch in der ausführlichen Behandlung der Anwendungsmöglichkeiten von Kunststoffen als Instrumenthülsen, Flugzeugkanzeln und Propellermaterial zum Ausdruck. Reichhaltige Übersicht. Ueberreiter.

Anonym, **Plastische Massen auf Rädern.** (Modern Plastics **18**, 29, 1940.)

In einem sehr ausführlichen Überblick werden alle zur Zeit üblichen Anwendungen der Kunststoffe im Automobilbau in USA. geschildert. Sowohl die dekorativen Verwendungen im Inneren als auch die neuesten Anwendungen an der äußeren Karosserie werden in reich bebildertem Überblick gezeigt. Ueberreiter.

Stout, E. Lawrence, und Charles R. Mc Alister Jr. — Washington University, St. Louis, Mo. — **Die Behandlung von Phenolharzen mit Metallchloriden.** (Modern Plastics **18**, 59, 1940.)

Phenol-Formaldehydharze nach dem Original-Baekeland-Patent brauchen eine sehr lange Aushärtungszeit, die durch Zusatz von Metallsalzen herabgesetzt werden kann. Verff. führen Versuche mit Sn- und Cr-Salzen durch und gelangen zu folgenden Ergebnissen:

a) $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ sind für die Härtung der Phenol-Formaldehydharze als Katalysatoren verwendbar.

b) Zinnchlorür ist aktiver als Chromchlorid.

c) Zinnchlorür greift die Preßformen an, geeignete Überzüge werden vielleicht entwickelt werden, zur Zeit ist der Angriff noch stärker als zulässig. Chromchlorid greift die Form nicht an.

d) Beide Chloride setzen die Festigkeit des gehärteten Harzes herab.

e) Um die Härtungszeit um 25 Proz. herabzusetzen, müssen zu der Preßmasse 10 Gew.-Proz. Zinnsalz oder 20 Gew.-Proz. Chromsalz zugefügt werden. Ueberreiter.

Kline, G. M., A. R. Martin u. W. A. Crouse — National Bureau of Standards — **Wasseraufnahme plastischer Massen.** (Modern Plastics **18**, 119, 1940.)

Es wird die Wasseraufnahme einiger Kunststoffe geprüft. Proben werden in Wasser gelegt und ihre Gewichts- und Volumenzunahme nach verschiedenen Lagerungszeiten gemessen. Nach 48stündiger Lagerung bei 25° C nimmt z. B. Styrol 0,05 Proz., Harnstoffharz 1,06 Proz., Äthylzellulose 1,48 Proz., Celluloseazetat 3,75 Proz. und Kasein 13,15 Proz. Wasser auf. Die Wasseraufnahme steigt anfänglich stärker als später und nähert sich asymptotisch einem Endwert. Ueberreiter.

Frölich, K.-Dormagen (Niederrhein), **Über die optische Verwendbarkeit organischer Gläser und optischer Filter.** Mitteilung aus dem Inst. für technische Physik und Elektrowärme der Techn. Hochschule Hannover. (Kunststoffe **30**, 267, 1940.)

Die optisch verwendbaren Kunststoffe zeichnen sich zum Teil durch besonders hohe Gesamtdurchlässigkeit aus. Die Unterschiede im Brechungsexponenten und in der Dispersion verschiedener Plexiglassorten ermöglichten heute schon die Herstellung von Achromaten mit allerdings geringem Öffnungsverhältnis!

Messungen der spektralen Durchlässigkeit ließen gute Durchlässigkeit des Kunststoffglases im kurzwelligen Gebiet erkennen. Auf Verwendungsmöglichkeiten wird an Hand der biologisch wirksamen Durchlässigkeit für Sonnenlicht hingewiesen. Beachtung verdienen die Durchlässigkeitskurven verschiedener Farbfilter, da im Gegensatz zu anorganischem Glas die Anwendung von organischen Farbstoffen möglich erscheint, die in praktisch unbeschränkter Auswahl verfügbar sind.

Weiterhin wurden alle Proben hinsichtlich ihrer Veränderungen der Absorption und Oberflächenbeschaffenheit bei getrennter bzw. gleichzeitiger U.V. und Wärmeeinwirkung untersucht. Es wird hierbei allgemein auf die Prüfung der optischen Beständigkeit durch Alterung mittels künstlicher Bestrahlung eingegangen. Ueberreiter.

Springer, A.-Berlin, **Kunstkautschuk und Kunststoffe mit kautschukähnlichen Eigenschaften.** (Kunststoffe **30**, 285, 1940).

Es wird eine zusammenfassende Darstellung des derzeitigen Standes der Kunstkautschuke gegeben. Darstellung, Eigenschaften und Verarbeitung der einzelnen Stoffe wird kurz umrissen, vulkanisierbare und nicht vulkanisierbare Kautschuke werden getrennt behandelt. Ueberreiter.

Kuntze, W., und F. Pfeiffer-Berlin-Dahlem, Inst. für Werkstoff-Mechanik des Staatl. Materialprüfungsamtes, **Zur Messung des Elastizitätsmoduls von Kunststoffen.** (Kunststoffe **30**, 293, 1940.)

Es wird der Elastizitätsprüfer nach Le Rolland-Sorin, der bislang nur für Metalle verwendet wurde, zur Prüfung von Kunststoffen eingesetzt; er ist für die Prüfung von Kunststoffen besonders geeignet, weil bei ihm die plastischen Anteile der Verformung das Endergebnis nicht beeinflussen können.

Das Verfahren ist einfach, es besteht im wesentlichen in der Entnahme eines zylindrischen Prüfstabes von 5,69 mm Durchmesser und etwa 65 mm Länge, sowie Messung der Schwebungszeiten zweier über dem Prüfstab gekoppelter und in Schwingung versetzter Pendel. Die Probeentnahme durch Drehen, Fräsen oder Schleifen bedarf für die Kunststoffe mit groben Füllstoffen noch einer besonderen Durcharbeitung.

Es werden die Fehler der Apparatur, die sich aus Fehlern der Einspannung und Fehlern der Ablesung zusammensetzen, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Soweit diese Fehler sich theoretisch erfassen lassen, können sie vollkommen ausgeschaltet werden. Es bleiben bei einer dem Werkstoff angepaßten Versuchsführung Fehler übrig, die unter dem Betrage von 1 Proz. liegen. Ueberreiter.

Kuntze, W.-Berlin-Dahlem, Inst. für Werkstoff-Mechanik des Staatl. Materialprüfungsamtes, **Eindruckshärte-Untersuchungen an Kunststoffen.** (Kunststoffe **30**, 323, 1940.)

Es werden die in der Metallprüfung gebräuchlichen Eindruckhärte-Prüfverfahren in der Kunststoffprüfung untersucht und Vorschläge für die Eindruckhärte-Prüfung der Kunststoffe unterbreitet.

Im Gegensatz zu der Metall- und Weichgummiprüfung, bei denen die bleibenden bzw. die rückgängigen Verformungen je allein zur Ermittlung der Härtezahl berücksichtigt werden, sind bei der Prüfung der Kunst- und Preßstoffe wegen des etwa gleichgroßen Anteiles beider Verformungsarten beide Verformungen in die Prüfung einzubeziehen.

Das in der Metallprüfung übliche Vorlastverfahren mit zur Tiefenmessung gegenläufigen Härteablesung (Rockwell) ist bei Kunststoffen nicht anwendbar, weil die Skala der Meßuhr nicht ausreicht

und sich verschiedene Stoffgruppen, wie Metalle und Kunststoffe, nicht einheitlich vergleichen lassen.

Die Verfahren mit horizontaler Ausmessung des Härteeindruckes (Brinell, Vickers) sind ebenfalls nicht anwendbar, weil sie, wie nachgewiesen wird, keinen charakteristischen Unterschied zwischen Verformung unter Last und nach Entlasten zulassen.

Es wird daher vorgeschlagen, unter Anwendung der Diamantpyramide oder der Stahlpyramide und einer geringen Vorlast ($P_r \lesssim 0{,}01\ P$) die Tiefe unter Last und nach Entlastung zu messen und hieraus die Prüfzahlen zu berechnen oder aus einer Zahlentafel zu entnehmen. Die Beziehung der Last auf die Eindruckfläche unter Last ergibt dann den „Spezifischen Eindruckwiderstand" in kg/mm². Die je mm² bleibenden Eindruck erforderliche Last in kg ergibt die Härte des Werkstoffes.

Die Verwendung der Diamantpyramide oder der Stahlpyramide als Eindruckkörper bietet auf Grund der Geometrie große praktische Vorteile gegenüber der Kugel.

Mit Hilfe des vorgeschlagenen Verfahrens lassen sich Weichgummi, Kunststoffe, Metalle, sogar Glas einheitlich prüfen und vergleichen. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Von ord. Prof. Dr. Hermann Ulich, Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, unter Mitarbeit von Dr. habil. K. Cruse, Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. 2., veränderte und ergänzte Auflage. XVI, 324 Seiten mit 79 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1940, Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 12.—.

Die Resonanz eines Lehrbuches ergibt sich nicht nur aus dem zeitlichen Abstande, in dem eine zweite Auflage der ersten folgt, sondern auch aus der lebendigen Stellungnahme der Fachgenossen, die sich in Zuschriften und Vorschlägen an den Verfasser äußern. Beide Maßstäbe zeigen, wie interessiert die „Physikalische Chemie" von Ulich aufgenommen wurde.

Ulich hat die Spanne zwischen beiden Auflagen benutzt, um sein Werk weiter zu vervollkommnen. Er hat neueste Erkenntnisse ebenso berücksichtigt, wie älteres Wissen noch klarer geformt. Das Werk als Einführung in die physikalische Chemie und als kurzes Lehrbuch erscheint in seiner Klarheit, Folgerichtigkeit und Verständlichkeit wie aus einem Guß.

P. A. Thießen (Berlin).

Einführung in die allgemeine und anorganische Chemie auf elementarer Grundlage. Von Smith-D'Ans. 8. Auflage. Bearbeitet von Dr. Ing. J. D'Ans-Berlin. 844 Seiten mit 135 Abbildungen. (Karlsruhe 1940, Verlag G. Braun.) Preis geb. RM 14.—.

Das bekannte und besteingeführte Unterrichtsbuch, dessen eingreifende Neubearbeitung in 6. Auflage in dieser Zeitschrift 1931 vom Ref. eingehend gewürdigt wurde, ist, wiederum erneuert und bereichert, mit seiner 8. Auflage an die Öffentlichkeit getreten und wird nach wie vor seinen unbestrittenen Platz unter den deutschen Einführungslehrbüchern behalten, unbeschadet dessen, daß in den letzten 10 Jahren eine ganze Reihe guter, ja ausgezeichneter Werke gleicher Zielsetzung und ähnlichen, größeren oder kleineren Umfangs an seine Seite gerückt sind.

Der mit dem Smith'schen Originalwerk nunmehr seit vielen Auflagen verwachsene Bearbeiter hat vorerst die traditionelle Anlage des Buches beibehalten, nur sind Umstellungen einzelner Abschnitte vorgenommen worden. So ist derjenige über Molekülbau — bisher vorletztes Kapitel des Buches — in seinem grundlegenden Teil dem Einführungsabschnitt in die metallischen Elemente angereiht worden, woran sich das kurze, den Kommissionsvorschlägen von 1940 gegenüber noch sehr zurückhaltende Kapitel über Nomenklaturfragen anschließt, während der speziellere Teil vom „Molekülbau", die Stereochemie, Polysäuren, Hydrolysen und Polybasen umfassend, in erweiterter Form an alter Stelle am Schluß des Buches geblieben ist.

Auf Schritt und Tritt ist zu spüren, wie der gesamte Inhalt revidiert, verbessert und vervollständigt wurde; von den größeren Ergänzungen seien nach Stichworten genannt: Atomarten der Elemente, Deuterium, Geochemie, Rolle des Kohlenstoffs in der heutigen Großtechnik, Ultrarot- und Ramanspektroskopie, künstliche Radioaktivität, Metallkarbonyle, intermetallische Verbindungen u. v. a. Auch das Schlußkapitel aus der Geschichte der Chemie ist vervollständigt worden und erfreut wieder durch die Objektivität seiner Darstellung.

Für eine spätere Auflage möchte ich dem Bearbeiter einige Wünsche vorbringen: bei dem ohnehin stattlichen Umfang von 830 Seiten könnten künftig noch mehr Angaben über den Namensursprung der Elemente gebracht und in viel größerer Zahl die Autoren wichtiger Feststellungen genannt worden, wie dies in vielen anderen Lehrbüchern ähnlicher Art schon begrüßenswert geschieht.

Kleine stehengebliebene oder eingeschlichene sachliche Unebenheiten lassen sich unschwer an manchen Stellen nachweisen — z. B. fielen Ref. auf S. 458 der „Schmelzpunkt" des „glasigen" B_2O_3 zu 577° (krist. B_2O_3 schmilzt bei 294°!) und auf S. 527 die irrtümlichen Hydratzahlen von Na_3PO_4 auf (außer 12-hydrat existieren kein 10- und 7-, sondern 8-, 6- und 0,5-hydrat!) —, in künftiger Bearbeitung aber leicht ausmerzen.

Im ganzen wird das altbewährte Einführungslehrbuch auch in dieser erneuerten Form im gegenwärtigen Unterricht seine hohe pädagogische Sendung erfüllen.

H. Menzel (Dresden).

Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner. Von Dr. Th. Leipert-Wien und Studienrat J. Matula-Wien. IV, 262 Seiten mit 16 Abbildungen. (Wien 1940, Franz Deuticke.) Preis kart. RM 6.20.

Das vorliegende Buch wendet sich, wie sein Titel sagt, in erster Linie an den Mediziner. Es will in anorganischer Chemie die Kenntnisse vermitteln, die zum Verständnis chemischer Probleme in der Medizin erforderlich sind. Nur zu oft trifft man bei Medizinstudierenden immer wieder auf eine Vernachlässigung des Studiums der anorganischen Chemie, nicht zuletzt darum, weil die sich an den Chemiker wendenden Lehrbücher der anorganischen Chemie für den Mediziner zu ausführlich sind, und er sich bei ihrem Studium leicht in für ihn weniger wichtige Einzelheiten verliert, so daß er von seinem eigentlichen Ziel abgedrängt wird. Das vorliegende Buch berücksichtigt deshalb weitgehend die Beziehungen zwischen anorganischen Stoffen und biologisch-medizinischen Vorgängen oder Erscheinungen. So wird z. B. die biologische Bedeutung der Elemente und ihre Rolle im Organismus ausführlich behandelt. Auch toxiko-

logische Fragen werden in den einzelnen Kapiteln wiederholt besprochen. Theoretische Erklärungen werden zwanglos dort eingegliedert, wo sie sich als zweckmäßig erweisen. Erwähnt sei, daß sich der Studierende in einem Abschnitt auch über Kolloide und ihre wesentlichen Eigenschaften kurz orientieren kann.

Das Buch wird von den Studierenden der Medizin sicher freudig begrüßt werden, da es in Kürze und Form das bringt, was zum Verständnis chemischer Probleme in der Medizin erforderlich ist.

E. Erbring (Leipzig).

Lehrbuch der organischen Chemie. Von Prof. Dr. Wolfgang Langenbeck. 2. verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 537 Seiten mit 5 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1940, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 15.—.

Die Tatsache, daß nach $1^1/_2$ Jahren eine Neuauflage des vorstehenden Buches notwendig geworden ist, läßt klar erkennen, daß ein Bedürfnis für dieses moderne Lernbuch der organischen Chemie vorhanden ist. Der neuartige Aufbau des Werkes, die besondere Berücksichtigung der für unsere Zeit programmatischen Begriffe „Totalsynthese", „Rohstoffe" und „Naturstoffe", die erstmalige breitere Behandlung wichtiger chemischer und biochemischer Kapitel, insbesondere der chemischen Katalyse, haben sich als gerechtfertigt erwiesen. Alle an der Chemie und am chemischen Studium Interessierten, Chemiker, Techniker, Mediziner, Pharmazeuten, Anfänger wie Fortgeschrittene, werden den neuen, auf den letzten Stand der Forschung gebrachten „Langenbeck" willkommen heißen.

Th. Lieser (Halle).

Die Nahrungs- und Genußmittel, ihre Pflege und Lagerung. Von W. Ziegelmayer und E. Merres. 228 Seiten. (Berlin 1941, Verlag E. S. Mittler & Sohn.) Preis geb. RM 2.—.

Die bereits als amtliches Lehrbuch der Wehrmacht vorliegende Schrift enthält die Anforderungen, die an die Zusammensetzung und Güte der im Bereiche der Wehrmacht beschafften und ausgegebenen Lebensmittel zu stellen sind, sowie Richtlinien und Anhaltspunkte für die Prüfung, Beurteilung, Pflege und Lagerung der Lebensmittel. Zugleich sind die reichsgesetzlichen Vorschriften und die Normativbestimmungen des Reichsnährstandes und seiner Gliederungen berücksichtigt worden. Das Buch soll nunmehr auch den Unternehmern aus Industrie und Handel die von der Wehrmacht gestellten Anforderungen bekanntgeben und wendet sich überdies an die übrigen großen Gemeinschaftsverpflegungsstätten, wie Krankenanstalten, Gasthäuser, Werksküchen, Arbeitsdienstlager, Schülerheime und viele Verwaltungszweige sowie schließlich an die mit der Überwachung des Lebensmittelverkehrs betrauten Behörden, Untersuchungsanstalten und Sachverständige. Es ist nicht zu bezweifeln, daß es bei den genannten Kreisen willkommene Aufnahme finden und seinen Zweck gut erfüllen wird.

A. Beythien (Dresden).

Patent-Teil.

Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe, I.

Von Dr.-Ing. Franz Krczil (Aussig/Elbe).

(Eingegangen am 4. Februar 1941)

Seit der letzten zusammenfassenden Darstellung der auf dem Gebiete der Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe erzielten technischen Fortschritte sind zwei Jahre vergangen.

In der Zwischenzeit wurde, trotz des uns aufgezwungenen Krieges, an der Weiterentwicklung dieses Zweiges der angewandten physikalischen Chemie ständig weitergearbeitet, wie der nachstehende Bericht erkennen läßt.

I. Herstellung aktiver Stoffe.

A. Herstellung aktiver Kohle.

1. Herstellung von Medizinkohle.

Während man bisher für medizinische Zwecke ausschließlich eine Aktivkohle verwendete, welche neben größter Reinheit ein hohes Adsorptionsvermögen aufweist, schlägt neuerdings A. Bosse[1]) für den gleichen Zweck ein aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff sowie den Kondensationsprodukten des Torfes bestehendes Kohlepräparat vor.

Dieses fälschlich als Aktivkohle bezeichnete Produkt von adsorbierender, adstringierender, desinfizierender und stomachisierender Wirkung erhält man, wenn man pflanzliche Stoffe, insbesondere Torf, unter Einleitung von Luft verschwelt und die Schwelgase durch Abzugskammern leitet, in denen der mitgerissene Kohlenstoff abgeschieden wird und längere Zeit mit den Gasen in Berührung bleibt.

[1]) DRP. 670058, A. Bosse.

Die Herstellung eines solchen Produktes kann in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Apparatur erfolgen.

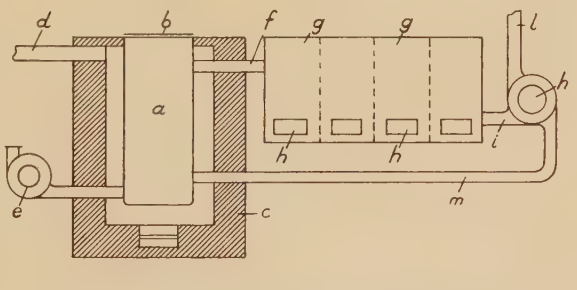


Fig. 1. Vorrichtung für die Herstellung eines medizinischen Kohlepräparates.

Die mit Torf beschickte Retorte a ist mit einem Deckel abgeschlossen und ruht in einem Ofen c derart, daß die Heizgase die Retorte allseitig umspülen und durch einen Abzug d in den Kamin gelangen. Ein Ventilator e dient dazu, Luft oder Mischungen von Luft und sonstigen Gasen in die Retorte a einzuführen. Eine Leitung f verbindet die Retorte a mit einer Anzahl Absitzkammern g, die miteinander in geeigneter Verbindung stehen, aber doch voneinander getrennt

sind, so daß die Absitzprodukte in den einzelnen Räumen, die mit den Öffnungen h versehen sind, niedergeschlagen werden. An die Absitzräume g ist durch Rohrleitung i ein Gebläse k angeschlossen, das das Material entweder in einem Abzug l oder in eine Rohrleitung m, welche in die Retorte a führt, leiten kann.

Der Torf im Raume a wird entzündet, und sämtliche Öffnungen des Ofens werden luftdicht abgeschlossen. Von Zeit zu Zeit werden die Ventilatoren in Betrieb gesetzt und die infolge der Verschwelung gebildete Kohle mit den Schwelgasen durch Saugen und Drücken den Kammern zugeführt. Nach vollkommener Verschwelung des Torfes im Behälter a werden die Kammern g geöffnet und die Schwelprodukte entnommen.

2. Herstellung aktiver Kohle.

In dem hier besprochenen Zeitabschnitt wurden auch zwei Gasaktivierungsverfahren unter Patentschutz gestellt.

Das erste, von O. Heller[2]) entwickelte Verfahren stellt eine neue Variante derjenigen Gasaktivierungsverfahren dar, bei denen das kohlenstoffhaltige Material während der Aktivierung mechanisch bewegt wird.

Das kohlenstoffhaltige Aktivierungsgut wird innerhalb eines zylindrischen Reaktionsraumes, dessen Durchmesser größer als dessen zylindrische Höhe ist, in dünner Schicht auf einer in Ruhe befindlichen Unterlage durch mechanische Mittel bewegt und durchgemischt und bei hoher Temperatur parallel zu seiner Oberfläche von den kreisenden, aktivierenden Gasen sowie brennbaren Reaktionsgasen bestrichen, während gleichzeitig Luft oder Sauerstoff mit oder ohne aktivierende Gase in den gaserfüllten Teil des Reaktionsraumes oberhalb des Aktivierungsgutes durch eine große Anzahl von Öffnungen so eingeführt werden, daß die brennbaren Reaktionsgase in kurzen Flammen verbrannt werden.

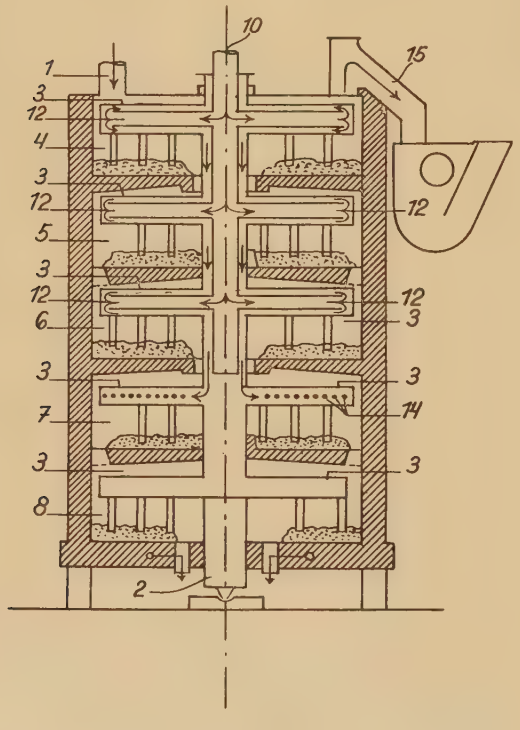


Fig. 2. Etagenofen zur Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen.

Die Durchführung dieses Verfahrens erfolgt in dem in Fig. 2 im Schnitt dargestellten mehretagigen Röstofen.

Die kohlenstoffhaltigen Stoffe werden bei 1 in geregelten Mengen in die oberste Etage 4 eingeführt. Eine hohle Ofenwelle 2 und hohle Rührarme 3, die mit Krählern versehen sind, sorgen für eine ständige Bewegung und Wendung der Stoffe, so daß diese durch alle Etagen des Ofens von oben nach unten bewegt werden. In der obersten Etage 4 findet eine Trocknung statt, in der zweiten Etage 5 wird das Gut geschwelt und entgast, in der dritten Etage 6 findet eine restlose Entgasung und eine Erwärmung des Materials statt.

In dem eigentlichen Aktivierungsraum 7 werden Luft oder Sauerstoff und die aktivierenden Dämpfe oder Gase eingeleitet. In dem Raum 8 kann ein Nachglühen der Kohle erfolgen, die den Ofen durch die Anlässe 9 verläßt.

Die Luft oder der Sauerstoff und die Aktivierungsgase treten bei 10 in ein innerhalb der hohlen Ofenwelle 2 gelagertes Rohr 11 ein und durchströmen die hohlen Rührarme 4, 5 und 6 in der Art, daß sie mittels innerhalb der Rührarme gelagerter Rohre 12 bis an das äußere Ende derselben geleitet werden. Sie gelangen auf dem Rückwege durch die Ringräume, die von den hohlen Rührarmen 3 und den innenliegenden Rohren 12 gebildet werden, in den äußeren Ringraum der hohlen Ofenwelle 13. Hierbei findet eine hohe Vorwärmung der Luft und der aktivierenden Dämpfe statt. Die vorgewärmte Luft und die Aktivierungsgase gelangen in die hohlen Rührarme 3 des Reaktionsraumes 7. Die hohlen Rührarme sind mit feinen Öffnungen 14 versehen, die innerhalb des Reaktionsraumes 7 entweder in horizontaler oder schräg nach oben gerichteter Richtung in den gaserfüllten Teil des Reaktionsraumes eintreten, wodurch die in diesem befindlichen Gase in eine kreisende Bewegung versetzt werden. Es findet hierbei eine Verbrennung des Sauerstoffes mit den brennbaren Verbrennungsprodukten statt.

Bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens dürften jedoch die gleichen Schwierigkeiten auftreten, die bei den bisher bekannten Gasaktivierungsverfahren dieser Art zu beobachten sind, und die darin bestehen, daß die mechanischen Vorrichtungen zur Bewegung des kohlenstoffhaltigen Materiales bei den relativ hohen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit unbrauchbar werden.

Mit dem von H. Uthe[3]) ausgearbeiteten Verfahren werden die bei der Gasaktivierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, insbesondere von inaktiven Kohleformlingen, im Drehofen auftretenden Mängel beseitigt. Bei dieser Aktivierungsart mußte dem Drehofen die zur Aktivierung des kohlenstoffhaltigen Materials erforderliche Wärmemenge durch Heiz- oder Verbrennungsgase zugeführt werden. Die gleichmäßige Verteilung dieser Heizgase auf die ganze Länge des Drehofens bereitete aber von einer bestimmten Länge des Ofens ab gewisse Schwierigkeiten.

[2]) DRP. 681153, O. Heller.

[3]) DRP. 699551, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

Nach dem vorgenannten Verfahren von H. Uthe kann man nun die Aktivierung im Drehofen auch ohne Zufuhr von besonderem Heizgas durchführen und die Temperatur des Drehofens in seiner ganzen Länge konstant halten, wenn man die Aktivierungsgase in an sich bekannter Weise quer zur Ofenachse des Drehofens hindurchleitet und die hierbei im Ofenraum entstehenden brennbaren Gase an der gegenüberliegenden Ofenwand mittels durch gleichmäßig verteilte Öffnungen eingeführte Luft so verbrennt, daß die für die Aktivierung erforderliche Temperatur zwischen 700 und 1000° ausschließlich durch diese Verbrennung erzielt wird.

Bei diesem Verfahren wird der oben nicht mit Kohle belegte Teil des Drehofens beheizt, der dann bei weiterem Drehen unter die Kohle gelangt und in diesem Augenblick dann mit dem eingeleiteten Wasserdampf in Berührung kommt und an diesen die Wärme überträgt.

Einen für kontinuierlichen Betrieb geeigneten Drehofen zeigt die Fig. 3.

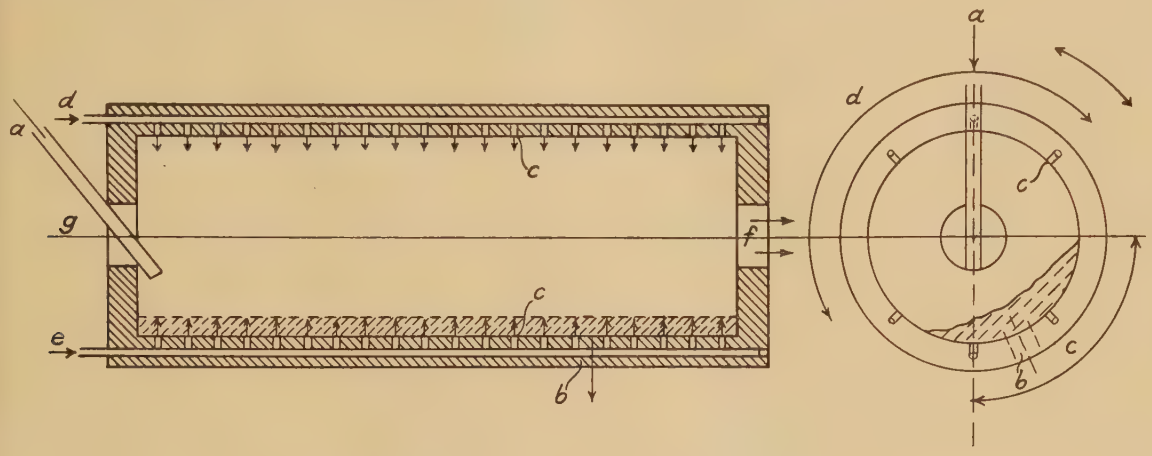


Fig. 3. Drehofen zur Herstellung aktiver Kohle.

In der Fig. 3 bezeichnet a die Materialeinfüllung, b die Entleerungsöffnung, c die Düsen für Gas und Luft, d die Lufteintrittszone, e die Eintrittszone für Aktivierungs- oder Heizgas, f die Öffnung für Abgasaustritt, g die Einbaustelle des Anheizbrenners.

Mit Hilfe des Anheizbrenners wird das Ofeninnere des Drehofens auf eine Temperatur von etwa 800° gebracht. Darauf werden die Dampfzufuhr und dann die Luftzufuhr so eingestellt, daß die Temperatur im Ofen praktisch nicht absinkt, aber auch 1000° nicht übersteigt.

In Öfen der genannten Art werden vorzugsweise aus Holzkohle und Holzteer oder einem anderen organischen Bindemittel hergestellte Kohleformlinge aktiviert.

Die bisher übliche Vortrocknung der aus den genannten kohlenstoffhaltigen Stoffen und organischem Bindemittel bestehenden Preßlinge vor deren eigentlichen Aktivierung läßt sich nach Feststellungen von B. Aulbert und H. Uthe[4]) erheblich beschleunigen, wenn man die Preßlinge mit einem pulverförmigen Material, das beim Erhitzen keine teerigen Bestandteile abgibt, wie z. B. Holzkohle, Koks, Aluminiumchlorid, Aluminiumoxyd oder Kupferoxyd, oberflächlich bestäubt und dem bekannten weiteren Verfahren unterwirft.

Die Verwendung solcher Bestäubungszwecke ist indeß, soweit es sich um Holzkohle als Bestäubungsmittel handelt, bei der Herstellung von geformter Aktivkohle aus Holzkohle und Teer od. dgl. als Bindemittel eine schon seit mehr als 13 Jahren bekannte Maßnahme. Man bestäubt z. B. die vorgenannten Preßlinge mit Holzkohlenstaub, um ein Zusammenbacken oder Zusammenkleben der aus der Presse kommenden Formlinge bei der anschließenden Trocknung zu verhindern.

Von den mit Chemikalien arbeitenden Aktivierungsverfahren wurde besonders das bekannte Chlorzinkverfahren weiter entwickelt bzw. verbessert. Bei dieser bekannten Aktivierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen mit Zinkchlorid wird ein Teil des Aktivierungsmittels bei der relativ hohen Aktivierungstemperatur in Zinkoxychlorid umgewandelt, welches an der Zersetzung und Aktivierung der organischen Substanz jedoch nicht beteiligt ist.

Diese Bildung von Zinkoxychlorid läßt sich nach Feststellungen der I. A. C. Società per l'Industria Articoli di Caoutchouc e per Materiali Protettivi e Antigas[5]) jedoch vermeiden, wenn man sowohl das Zinkchlorid, als auch die organischen Stoffe vor der Mischung miteinander auf eine möglichst hohe Temperatur erhitzt. Um eine teilweise Vergasung des Rohstoffes bei diesem Vorerhitzen zu verhüten, empfiehlt es sich, diesem vor dem Erhitzen auf 180° eine kleine Menge einer sehr konzentrierten Zinkchloridlösung zuzusetzen. Ebenso wird der Zinkchloridlösung vor dem Erhitzen auf über 200°, z. B. 240°, eine geringe Menge der organischen Substanz zugesetzt. Die beiden erhitzten Komponenten werden dann gemischt und die Masse durch weiteres Erhitzen auf 400° aktiviert.

Nach diesem Verfahren werden z. B. 100 kg Torfmehl, Sägespäne oder ähnliche organische Stoffe mit einer Lösung von 5 kg Zinkchlorid getränkt und schnell

[4]) DRP. 691873, Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler.

[5]) DRP. 684774, I. A. C. Societa per l'Industria Articoli di Caoutchouc e per Materiali Protettivi e Antigas.

auf 180° erhitzt; gleichzeitig werden 260—300 kg Zinkchlorid in möglichst wenig Wasser aufgelöst und zum Kochen gebracht. Sobald die Temperatur von 200 bis 210° erreicht ist, werden dieser Lösung 1—2 kg feinst verteiltes Torfmehl od. dgl. zugesetzt, und das Ganze wird nun schnell auf eine Temperatur von etwa 240° gebracht. Sodann mischt man die beiden so vorbereiteten Komponenten in einem kräftig wirkenden Mischapparat zusammen, und zwar so lange, bis die Reaktionsmasse eine Temperatur von 300° erreicht. Ist diese Temperatur erreicht, so überläßt man die Reaktionsmasse ohne weiteres Erhitzen sich selbst. Unter dem Einfluß des Sauerstoffes der Luft findet eine weitere Erhitzung bis etwa 400° statt, bei welcher Endtemperatur die organische Substanz des Rohmaterials vollständig zersetzt ist.

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt vom Chlorzink durch Auswaschen befreit und die nasse Kohle gemahlen und getrocknet.

Nach Angaben der gleichen Firma[6]) kann man, ausgehend von einem Gemisch aus Fruchtkernen und harten Schalen auch eine geformte aktive Kohle herstellen, wenn man die im gewünschten Verhältnis gemischten Ausgangsstoffe trocken vermahlt, das erhaltene Pulver mit Aktivierungsmitteln, wie Zinkchlorid, tränkt und die Mahlung als Naßmahlung fortsetzt, bis eine kolloide Dispersion erreicht ist. Die erhaltene Paste kann dann ohne Anwendung von Preßdruck verformt werden. Die Formlinge werden dann vollständig getrocknet und kalziniert. Die hierbei gebildete Aktivkohle wird anschließend gewaschen und getrocknet.

Nach diesem Verfahren werden Fruchtschalen oder Fruchtkerne zuerst gebrochen und dann trocken zu einem Pulver gemahlen. Das erhaltene Pulver wird in einer Kugelmühle mit einer wässerigen Zinkchloridlösung (spez. Gew. 1,6) im Verhältnis 1 Teil Pulver zu 0,8 bis 1 Teil festes Zinkchlorid·etwa 6 bis 8 Stunden naß vermahlen. Die schlammige Masse wird unter Anwendung von Vakuum bei einer Temperatur von unter 100° so lange getrocknet, bis eine knetbare Masse entsteht, die verformt wird. Die Formlinge befreit man zunächst bei Temperaturen von etwa 100° vom Wasser, dabei werden sie hart. Nun wird die Temperatur über 100° gesteigert und auf etwa 250° so lange gehalten, bis die Verkohlung beendet ist. Darauf wird die Temperatur auf 700° gesteigert. Nach dem Glühen wird das Zinkchlorid ausgewaschen und die Kohle getrocknet.

Eine geformte Aktivkohle, die frei von Makroporen sein soll, kann man nach W. Wunsch[7]) erhalten, wenn man das mehr oder minder fein zerkleinerte kohlenstoffhaltige Material zunächst in Gegenwart der gesamten Menge des zur Aktivierung erforderlichen Zinkchlorids auf Temperaturen von 100 bis 150° bis zum völligen Entweichen der gasförmigen Destillationsprodukte erhitzt, sodann die erhaltene Reaktionsmasse mit Wasser zu einer plastischen Masse knetet und durch Pressen formt und schließlich die erhaltenen Formlinge bei höheren Temperaturen unter weiterer Verkohlung trocknet und sodann bei den bekannten Aktivierungstemperaturen aktiviert.

10 kg eines kohlenstoffhaltigen verkohlbaren Stoffes, z. B. Holz, werden je nach ihrer Härte und Saugfähigkeit auf Mahlfeinheit oder in Stückchen von 1 bis 3 mm Korngröße zerkleinert und je nach dem Verwendungszweck des zu erzeugenden Endproduktes mit einer mehr oder weniger großen Menge Zinkchlorid, z. B. 6 kg in Form einer wässerigen Lösung, die auf 100° vorerhitzt ist, vermischt. Um dem Basischwerden der Zinkchloridlauge vorzubeugen, wird derselben etwas Salzsäure beigefügt. Diese Mischung wird nun so lange, bei Anwendung besonders harter Rohstoffe auch unter Anwendung von Druck, auf eine Temperatur von 100 bis 150° erhitzt, bis die bei diesen Temperaturen entstehenden Destillationsprodukte entwichen sind. Sodann wird die erhaltene Reaktionsmasse mit 20 bis 30 Proz. Wasser so lange geknetet, bis eine plastische Masse entstanden ist, die auf bekannte Weise durch Pressen geformt wird; die Formlinge werden sodann bei Temperaturen von etwa 160 bis 200° getrocknet, bei Aktivierungstemperatur kalziniert, hierauf gewaschen und getrocknet.

Eine geformte Aktivkohle, die bei einer guten Gewichtsaktivität ein niedriges Schüttgewicht besitzt und zur Abscheidung von solchen Gasen und Dämpfen geeignet ist, die verharzende oder polymerisierende Bestandteile enthalten, stellen W. Niemann und E. Rahlfs[8]) in der Weise her, daß sie Gemische aus organischen Rohstoffen, wie Braunkohle, Torf oder Stroh einerseits und bereits aktivierte Kohle andererseits mit chemischen Aktivierungsmitteln anmaischen und hierauf die Maische in bekannter Weise formen und zum Zwecke der Aktivierung glühen.

Es wird z. B. Torf mit einem Überschuß an Zinkchlorid eingemaischt und hierauf die Maische mit Aktivkohlestaub im Verhältnis 4 zu 1 gemischt. Das hierauf entstehende Maischprodukt aus Torf, Aktivkohlestaub und Zinkchlorid wird sodann geformt und hierauf kalziniert. Es wird hierbei eine Kohle vom Schüttgewicht 280—300 g je Liter und von einer Benzolaufnahme von 70 bis 75 Gewichtsprozent erhalten.

Wird Torf, Sägemehl und Aktivkohlestaub im Verhältnis 6 zu 3 zu 1 in gleicher Weise behandelt, so wird hierbei eine Kohle erhalten, deren Schüttgewicht 310—340 g je Liter und deren Benzolaufnahme 58 bis 64 Gewichtsprozent beträgt.

Die Benzolaufnahme ist in beiden Fällen bezogen auf einen Gasstrom, der zu $^9/_{10}$ mit Benzoldampf gesättigt ist.

Bei der zweiten Darstellungsmöglichkeit von geformter Aktivkohle aus bereits aktivierter Pulverkohle tritt bei den bisher üblichen Arbeitsweisen ein Rückgang der Aktivität der Kohle dadurch ein, daß die zur Verformung angewandten Bindemittel in die Poren der Aktivkohle eintreten.

Dieser Rückgang der Aktivität läßt sich nun nach H. Glemser[9]) dadurch vermeiden, daß man der Aktivkohle vor der Vermischung mit Kittmassen mit einem gegen die Kittmassen sich abstoßend verhaltenden und wieder leicht entfernbaren Adsorbendum belädt.

Aktivkohle, die mittels eines anorganischen Kittes in wässeriger Dispersion verformt werden soll, wird mit Kohlenwasserstoffen abgesättigt. Nach erfolgter Verformung werden die Kohlenwasserstoffe in geeigneter Weise, z. B. mittels Wasserdampf, abgetrieben.

[6]) DRP. 686848, I. A. C. Società per l'Industria Articoli di Caoutchouc e per Materiali Protettivi e Antigas.

[7]) DRP. 693469, W. Wunsch.

[8]) DRP. 672657, I. G. Farbenindustrie A. G.

[9]) DRP. 694544, H. Glemser.

3. Kohlenstoffhaltige Basenaustauscher.

Neben den natürlichen oder künstlich hergestellten anorganischen Basenaustauschern finden neuerdings auch kohlenstoffhaltige Kationaustauscher zum Enthärten oder zur Reinigung von Wasser und Salzlösungen usw. technische Verwendung. Diese Basenaustauscheigenschaften sind auf die in diesen kohlenstoffhaltigen Stoffen enthaltenden Humine oder Huminsäuren zurückzuführen.

Kohlenstoffhaltigen Stoffen, welche diese Basenaustauscheigenschaften nicht besitzen, kann man solche erteilen, wenn man erstere einer chemischen Behandlung, vorzugsweise mit Säure, wie Schwefelsäure, Säureanhydriden usw., unterwirft. Durch diese gleiche Behandlung lassen sich auch die basenaustauschenden Eigenschaften solcher kohlenstoffhaltigen Stoffe steigern.

Viele dieser kohlenstoffhaltigen Basenaustauscher besitzen jedoch den Nachteil, dem zu behandelnden Wasser eine Mißfärbung zu verleihen. Nach einem Verfahren der Permutit A. G.[10]) läßt sich eine Verringerung des Färbevermögens dieser kohlenstoffhaltigen Basenaustauscher erreichen, wenn man sie mit lackbildenden Metalloxyden beladt.

Die durch Einwirkung von starken Säuren, insbesondere Schwefelsäure, auf kohlenstoffhaltiges Material erhaltenen Kationaustauscher besitzen durch den Einbau von SO_3H-Gruppen einen stark sauren Charakter und weisen infolgedessen für den auszutauschenden Stoff eine ungenügende Selektivität auf.

Eine solche kationaustauschende Aktivkohle, die schwach saure Gruppen, wie COOH-Gruppen, in das Aktivkohlegerüst eingebaut enthält und infolgedessen eine große Selektivität besitzt, kann man nach W. Harz und F. Gerstener[11]) erhalten, daß man gekörnte Aktivkohle bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur mit 40proz., konzentrierter oder rauchender Salpetersäure behandelt.

100 Gewichtsteile körniger Aktivkohle werden z. B. anteilsweise innerhalb zweier Stunden zu 1200 Gewichtsteilen rauchender Salpetersäure gegeben. Durch häufiges Schütteln wird die Kohle unter die Oberfläche gebracht. Durch die freiwerdende Reaktionswärme wird das Gemisch etwa zu 40 bis 50° warm. Die Kohle bleibt 20 Stunden in der konzentrierten Säure und wird dann in weiteren 20 Stunden gründlich ausgewaschen. Die Behandlung bei höherer Temperatur liefert eine Kohle mit größerer Filterleistung, aber geringerer Beständigkeit.

B. Herstellung aktiver Kieselsäure.

1. Herstellung kolloider Kieselsäure.

Kolloide und als Arzneimittel sehr gut verwendbare Kieselsäurelösungen können nach F. Stöwener und W. Ziese[12]) in einfacher Weise dadurch erhalten werden, daß man Siliziumhalogenide, insbesondere Siliziumtetrachlorid oder Siliziumtetrabromid, in Gegenwart von Wasser mit Alkylenoxyden, wie Äthylenoxyd oder Propylenoxyd, umsetzt und aus dem entstandenen Reaktionsgemisch die organischen Stoffe entfernt. Die erhaltenen Sole sind sehr beständig, ohne Zusätze von Schutzkolloiden lagerfähig und lassen sich bis zu einem Kieselsäuregehalt von mehr als 10 Proz. einengen.

[10]) DRP. 675022, Permutit A. G.
[11]) DRP. 672489, I. G. Farbenindustrie A. G.
[12]) DRP. 679418, I. G. Farbenindustrie A. G.

17 Teile Siliziumtetrachlorid rührt man z. B. langsam und unter Kühlung in eine Lösung von 25 Teilen Äthylenoxyd in 400 Teilen Wasser ein. Darauf läßt man noch 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen und destilliert dann unter vermindertem Druck das gebildete Äthylenchlorhydrin und überschüssiges Äthylenoxyd ab. Der Rückstand ist ein sehr beständiges Kieselsäuresol, das durch Filtration von Spuren unlöslicher Kieselsäure befreit wird.

2. Hochvoluminöse Kieselsäure.

Die aus Siliziumtetrafluorid gewonnenen Kieselsäuren finden wegen ihrer Aktivität und Feinteiligkeit als Kautschukfüllstoff Verwendung[13]). Der Darstellung solcher Kieselgele haften jedoch einige Mängel an; der wichtigste ist wohl der, daß die in großen Mengen anfallende Kieselflußsäure das Verfahren sehr belastet.

Diese anfallende Kieselflußsäure läßt sich jedoch nach F. Gewecke[14]) in Kalziumfluorid überführen und hierdurch die Herstellung der Kieselsäure aus Siliziumfluorid in einem Kreislaufprozeß durchführen, da man das zurückerhaltene Kalziumfluorid und die Kieselsäure zur Neudarstellung von Siliziumfluorid verwenden kann.

3. Kieselsäuregel aus Schlacken.

Es ist bekannt[15]), aus Schlacken und natürlichen oder künstlichen Zeolithen durch Behandeln mit Säuren adsorptionsfähige, poröse, vorwiegend aus Kieselsäure bestehende aktive Stoffe zu erhalten.

Zur Darstellung dieser Massen geht man entweder von festen, zerkleinerten Stoffen aus, oder das aufzuschließende feste Material wird zunächst auf Temperaturen von 300 bis 800° erhitzt. Bei genügender Fortsetzung der Behandlung mit Säuren gelangt man bis zur Bildung einer Gallerte.

Dieses Verfahren läßt sich nach E. Grosse[16]) dadurch verbessern, daß man die Säuren, die gegebenenfalls verdünnt oder auch dampfförmig sein können, auf schmelzflüssige Schlacken, vorzugsweise auf Hochofenschlacken, zur Einwirkung bringt. Hierbei ist es nicht nötig, die Ausgangsschlacke zu zerkleinern oder während des Aufschlusses zu rühren.

Bei diesem Aufschluß ist die Konzentration der Säure von Wichtigkeit. Konzentrierte Salzsäure ergibt weniger Gallerte als eine im Verhältnis 1 zu 1 verdünnte Salzsäure, weil bei der Anwendung von konzentrierter Salzsäure die Kieselsäure zum Teil in Lösung geht, so daß die Ausbeute an Gallerte verringert wird.

Außer Salzsäure kommen Salpetersäure, Schwefelsäure usw. in Frage; jedoch erhält man mit Salzsäure ein körnigeres Produkt als beim Arbeiten mit Salpetersäure.

Das erhaltene Produkt ist nach ausreichender Waschung und Trocknung gebrauchsfähig.

4. Geformtes Kieselsäuregel.

Eine Verminderung der adsorptiven oder katalytischen Aktivität läßt sich nach dem bereits erwähn-

[13]) DRP. 504922, W. Bachmann; s. F. Krczil, Kolloid-Z. **77**, 146 (1936).
[14]) DRP. 675815, Alkaliwerke Westerregeln G. m. b. H.
[15]) F. Krczil, Kolloid-Z. **77**, 146 (1936).
[16]) DRP. 692837, August Thyssen-Hütte A. G.

ten Verfahren von H. Glemser[17]) auch bei der Verformung von pulverförmigem Kieselsäuregel dadurch vermeiden, daß man dieses vor der Verformung mit Stoffen absättigt, die gegenüber den Bindemitteln sich abstoßend verhalten und aus dem Gel wieder entfernt werden können.

Zur Herstellung eines geformten Kieselgels vermittelst eines Klebstoffes auf Harz- oder Zellulosebasis, sättigt man ersteres zuvor mit Wasser oder Wasserdampf ab.

C. Herstellung silikathaltiger Adsorptionsmittel.

1. Herstellung von Bleicherden.

Bei der bekannten Aktivierung von geeigneten Roherden mit Schwefelsäure wird das in der Roherde gegebenenfalls vorhandene Kalzium in Gips übergeführt, welches beim Auswaschen der aktivierten Erde in letzterer zurückbleibt.

Eine gipsfreie aktive Bleicherde kann man aber nach einem Verfahren der Firma Österr. Dynamit Nobel A. G.[18]) erhalten, wenn man die Behandlung der Roherden mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck bei Temperaturen unter 200° in Gegenwart von Salzsäure oder einem Alkalisalz vornimmt oder die mit Schwefelsäure aufgeschlossene Roherde anschließend mit Salzsäure oder einem Gemisch von Schwefelsäure und einem Alkalichlorid behandelt. Hierdurch wird der gesamte ursprünglich vorhandene und der während der Aktivierung gebildete Gips gelöst, der auch bei der nachfolgenden Waschung gelöst bleibt. Das Waschen der aktivierten Erde wird dann solange fortgesetzt, bis der gesamte Gips entfernt ist.

Nach diesem Verfahren wird z. B. eine 100 Teile Trockensubstanz entsprechende Menge an Roherde mit Wasser zu einem Schlamm vom Litergewicht 1,2 bis 1,4 kg angerührt und mit ungefähr 70 Teilen Wasser versetzt. Dem Schlamm werden unter ständigem Rühren 36 Teile 78proz. Schwefelsäure und 50 Teile Salzsäure (20° Bé) zugefügt. Der Zusatz der Salzsäure kann in der Kälte und ebenso in der Wärme, und zwar bei 60—100° C, erfolgen. Nach Zusatz der Salzsäure wird die Mischung durch direkten Dampf zum Kochen gebracht.

Nimmt man den Aufschluß der Roherde mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Kochsalz vor, so kann man z. B. in folgender Weise verfahren: Eine 100 Teilen Trockensubstanz entsprechende Menge an Roherde wird mit Wasser zu einem Schlamm vom Litergewicht 1,2—1,4 angerührt und mit ungefähr 150 Teilen Wasser versetzt. Dem Schlamm werden unter ständigem Rühren 73 Teile 78proz. Schwefelsäure und 45 Teile Kochsalz zugefügt. Der Zusatz des Kochsalzes kann in der Kälte und ebenso in der Wärme, z. B. bei 60—100°, erfolgen. Nach Zusatz des Kochsalzes wird die Mischung durch direkten Dampf zum Kochen gebracht.

Das nach einem der beiden Beispiele erhaltene Reaktionsgemisch wird auf bekannte Weise der Filtration, Waschung, Trocknung und Mahlung unterworfen.

2. Herstellung eines kieselsäurehaltigen Bleichmittels.

Von E. Wiedbrauck und A. F. Weyland[19]) wurde gefunden, daß man bei dem Aufschluß kieselsäurehaltiger Tonerdemineralien mit wässeriger schwefeliger Säure als Nebenprodukt ein Bleichmittel für Fette oder Öle erhält. Bei diesem Aufschlußverfahren werden die kieselsäurehaltigen Tonerdemineralien mit wässeriger schwefeliger Säure unter solchen Bedingungen behandelt, daß immer tonerdereiche und im Verhältnis zur Tonerde kieselsäurearme Aluminiumsulfitlösungen entstehen, während Kieselsäure mit geringem Tonerdegehalt zurückbleibt. Diese Bedingung wird eingehalten, wenn man die Arbeitstemperatur beim Aufschluß immer unterhalb der Zersetzungstemperatur der sich bildenden Aluminiumsulfitlösungen hält und die wässerige schwefelige Säure in einer genügend hohen Konzentration zur Anwendung bringt.

Die hierbei erhaltenen kieselsäurehaltigen Rückstände zeichnen sich durch eine besonders hohe Aktivität aus und eignen sich besonders zur Bleichung von Ölen und Fetten.

3. Herstellung von aktiven Magnesiumsilikaten.

Die Herstellung von aktiven zu Entfärbungs- und Reinigungszwecken geeigneten hydratischen Magnesiumsilikaten erfolgte bisher in der Weise, daß man entweder Magnesiumhydroxyd mit Kieselgur umsetzt oder Magnesit bzw. zuvor hergestelltes basisches Magnesiumkarbonat mit Kieselgur im Autoklaven unter Druck umsetzt.

Von L. Caldwell[20]) wurde ein weiteres Verfahren zur Darstellung dieser Magnesiumsilikate entwickelt. Dieses Verfahren besteht darin, daß man Magnesiumverbindungen in Gestalt von wasserlöslichen Salzen einer starken Säure mit einem festen, gleichzeitig Kalk und Kieselsäure enthaltenden Ausgangsstoff umsetzt.

Von den Magnesiumsalzen kommt besonders das billige Magnesiumchlorid als Ausgangsstoff in Frage.

Zur Darstellung eines solchen synthetischen Entfärbungsmittels werden z. B. 100 Gewichtsteile feingemahlener Wollastonit der hydrothermischen Umsetzung bei überatmosphärischem Druck mit äquimolekularer Menge von in Wasser gelöstem Chlormagnesium unterworfen. Man erhält ein Produkt von hoher Entfärbungskraft und gutem Filtriervermögen.

Nach einer anderen Darstellungsmöglichkeit werden 1000 Gewichtsteile eines feingemahlenen Portlandzementes mit einem Kalkgehalt von 64,96 Proz., einem Magnesiumgehalt von 3,44 Proz. und einem Kieselsäuregehalt von 21,44 Proz. mit 500 Gewichtsteilen fein verteilter hydratischer Kieselsäure und 1300 Gewichtsteilen Chlormagnesium in Gegenwart von 10000 Teilen Wasser umgesetzt, indem das Gemenge bei Atmosphärendruck etwa 10 Stunden gekocht und filtriert wird.

Der Niederschlag wird gewaschen. Man erhält 1500 Gewichtsteile eines Erzeugnisses von hoher Entfärbungskraft für pflanzliche, tierische und Mineralöle.

(Ein zweiter Teil folgt.)

[17]) DRP. 694544, H. Glemser.
[18]) DRP. 682641, Österr. Dynamit Nobel A.G.
[19]) DRP. 670936 Chem. Fabrik Buckau.
[20]) DRP. 675066 L. Caldwell.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1941

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Die Kolloid-Gesellschaft verleiht den

Laura R. Leonard-Preis

Dr. Lüppo-Cramer

in Jena

für seine vier Jahrzehnte lange Forschungsarbeit über Kolloidchemie und Photographie

Leipzig, 5. März 1941 — *Wo. Ostwald, Vorsitzender*

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und Th. Steinkopff:
Ulich, H., Dr., Karlsruhe, Moltkestr. 15.

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:
Höppler, Fritz, Medingen, Drechemiker der Fa. Gebr. Haake,
Berndt, Dietrich, ca-A. 16, Holbeinstr. 36.
richsruher Str. 45.med., Berlin-Steglitz, Fried-

Durch E. von Lippn.
Lietz, Gustav, Dr. phil. und Wo. Ostwald:
mnitz, Dorfstr. 92, II.

Tagesnachrichten

Aachen. Dr. habil. O. Glemser, Oberingenieur am Lehrstuhl für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, wurde zum Dozenten ernannt, unter Verleihung der Lehrbefugnis für anorganische Chemie, Elektrochemie und Kolloidchemie.

Berlin. Prof. Dr. O. Hahn, Direktor des KWI. für Chemie, Berlin-Dahlem, wurde von der Universität Königsberg der Kopernikus-Preis 1941 für seine bahnbrechenden Arbeiten über Radioaktivität verliehen.

Dr. phil. habil. K. Wirtz, KWI. für Physik, Berlin-Dahlem, wurde an der Universität Berlin zum Dozenten für theoretische Physik ernannt.

Der Verein Deutscher Chemiker hält am 5. April 1941 in Dresden und am 17. Mai 1941 in Wien Vortragsveranstaltungen ab.

Bonn. Dozent Dr. R. W. Beling, Bonn, wurde beauftragt, in der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität die Chemie und chemische Technologie für Landwirte in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Breslau. Dr. O. Neunhöffer, Dozent für Chemie an der Universität und Technischen Hochschule in Breslau, wurde zum außerplanm. Professor ernannt.

Dr. phil. habil. K. Seiler, Technische Hochschule Breslau, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie ernannt.

Brünn. Dr. H. Leopold, Dozent für organische Chemie der Technischen Hochschule Brünn, wurde zum Dozenten neuer Ordnung ernannt.

Dresden. Dozent Dr. L. Reichel, Dresden, wurde zum außerplanm. Professor für organische Chemie ernannt.

Jena. Dr. Lüppo-Cramer, der der Kolloid-Gesellschaft seit ihrer Gründung angehört, feierte am 5. März seinen 70. Geburtstag. In Anerkennung und Würdigung seiner wissenschaftlichen Verdienste verlieh ihm die Kolloid-Gesellschaft den Leonard-Preis (siehe hierzu auf vorstehender Seite).

Prof. Dr. H. Brintzinger, Leiter der anorganischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena, wurde durch den Reichskommissar für die Internationale Wasserausstellung 1939 in Lüttich im Auftrag der belgischen Regierung ein Ehrendiplom für die Erfindung und Konstruktion des Elektroschnelldialysators verliehen.

Forchheim (Baden). Prof. Dr. Paul Koenig, der Leiter der Reichsanstalt für Tabakforschung in Forchheim, vollendete am 22. Februar sein 60. Lebensjahr.

Kiel. Dr. rer. nat. habil. H. Martin, Kiel, wurde zum Dozenten für physikalische Chemie ernannt.

Leipzig. Der Einlieferungstermin der Preisarbeit der Fürstlich Jablonowskischen Gesellschaft der Wissenschaften in Leipzig: „Welchen Einfluß hat die teilweise oder vollständige Molekülsymmetrie auf die Entstehung, die Stabilität und die Eigenschaften chemischer Verbindungen?", wurde bis zum 31. Dezember 1942 verlängert, d. h. also um ein volles Jahr.

Prag. Priv.-Doz. Dr. habil. E. Eigenberger an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag wurde zum Dozenten neuer Ordnung für Chemie ernannt.

Stuttgart. Prof. Dr.-Ing. E. Siebel, Ordinarius für Materialprüfung und Werkstoffkunde und Vorstand der Staatl. Materialprüfungsanstalt an der Technischen Hochschule Stuttgart (Spezialgebiet: Festigkeitsuntersuchungen an Druck- und Dampfkesseln), wurde zum Präsidenten des Staatlichen Materialprüfungsamtes Berlin-Dahlem ernannt.

Upsala. Prof. Dr. L. Ramberg, Vorsteher des Instituts für allgemeine und analytische Chemie der Universität Upsala, ist vor einiger Zeit gestorben.

Die Mitgliedsbeiträge für 1941

sind fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 „ nicht promovierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung,
„ 10.— „ Firmen und Institute.

Wir bitten, soweit nicht bereits geschehen, um umgehende Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1940 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, werden jetzt zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch wieder darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Am 20./21. Juni 1941 findet eine

Arbeitstagung der Kolloid-Gesellschaft in Dresden

statt.

Thema: ***Struktur kolloider Systeme.***

Kurzmitteilungen ausschließlich zum Thema von höchstens 10 Minuten Dauer oder Anmeldungen zur Diskussion bitte dem Schriftführer Dozent Dr. H. Erbring-Leipzig, Linnéstr. 2, mitzuteilen.

REAGENZIEN

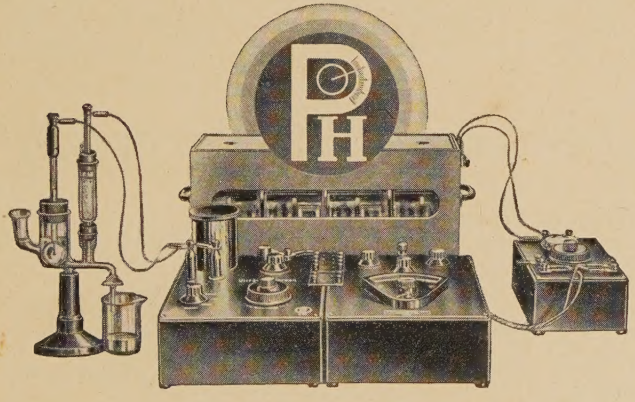
UND WISSENSCHAFTLICHE PRÄPARATE

Kahlbaum

VON HÖCHSTER CHEMISCHER REINHEIT

SCHERING A.G., ABT. LABOR.-PRÄPARATE, BERLIN W 9, POTSDAMER STRASSE 20

ULTRA-JONOGRAPH



für p_H-, Säure- und Alkaligrade-Messung in allen Laboratorien universell verwendbar für Einzel- und Serienmessungen, Titrationen, Dauerkontrollen, registrierend und signalgebend, mit sämtlichen Elektrodenarten und für alle Lösungen.

Listen senden

F. & M. LAUTENSCHLÄGER

München 15, Lindwurmstraße 29—31

MEMBRANFILTER

Verlangen Sie Liste Fili 5

Membranfilter

nach **Prof. Zsigmondy**, in jeder Porenweite für
Membranapparaturen

Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose

Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

---

Emil Passburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 765357

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, zu kristallisieren, einzudampfen, zu trocknen, zu imprägnieren, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere **Versuchsapparate** sind für **Industrie-Laboratorien** unentbehrlich

PB.179

Neuerscheinungen:

Abwehrfermente (Die Abderhaldensche Reaktion)

Von Prof. Dr. **Emil Abderhalden**
Geheimer Medizinalrat, Direktor des Physiologischen Institutes der Universität zu Halle a. d. Saale

6. völlig neu bearbeitete Auflage. VI, 155 Seiten, mit 19 Abbildungen. (1941) Kartoniert RM 8.—

Das Buch „Abwehrfermente", das in der letzten Auflage unter dem Titel „Die Abderhaldensche Reaktion" erschien, wurde jetzt völlig umgearbeitet, weil sich seit dem Jahre 1922 (dem Erscheinungsjahr der letzten Auflage) die anzuwendende Methodik grundlegend geändert hat. Die Erkenntnis, daß man Harn an Stelle von Blut verwenden kann, hat die Methodik stark beeinflußt und zugleich ihr Anwendungsgebiet erheblich erweitert. Das Interesse an dem Verfahren ist damit stark gestiegen, und durch die Vereinfachung der Methodik wird die Ausführung des Verfahrens an Kliniken und Krankenhäusern sehr gefördert. — Für die Krebsforschung ist das Buch von ganz großer Bedeutung und in der medizinischen Praxis bei vorliegendem Krebsverdacht wegen der großen Erleichterung der Diagnosestellung von besonderem Wert. Darüber hinaus ist das Buch auch für die frühzeitige Erkennung von Infektionskrankheiten (Grippe, Scharlach, Meningokokken — Meningitis usw.) von Wichtigkeit. Anwendungsgebiete sind ferner: Störungen an Hormonorganen, Vererbungs- und Rassefragen u. a. m. — Das Buch ist leichtverständlich geschrieben und auch für denjenigen verständlich gestaltet, der nicht eigentliche Fachausbildung besitzt.

Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen

Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft

Von Dr. **Wilhelm Ziegelmayer**
Oberregierungsrat beim Oberkommando des Heeres, Berlin

Mit zahlreichen Versuchen für Kurse und Unterricht

Für Ärzte, Chemiker, Lehrer, Verpflegungsbeamte und Verpflegungstechniker der Gemeinschaftsverpflegung, Krankenanstalten und Diätküchen, Landwirtschaft und Nahrungsmittelindustrie

2., verb. u. vermehrte Auflage. XVI, 401 S., mit 87 Abb. u. 74 Tab. (1940). RM 12.—, geb. RM 13.50

Dieses heute mehr denn je notwendige Buch will mithelfen, für die Erhaltung der Werte und zweckmäßigste Zubereitung unserer Lebensmittel in der Volksernährung zu sorgen. — Heute wird durch die allseitig zielbewußte Führung auf allen Gebieten der Ernährung die Erreichung dieses Endzieles stark erleichtert, zumal inzwischen erreicht wurde, daß weiteste Kreise die Notwendigkeit einer gesicherten Ernährung erkannt haben. — Selbstverständlich fanden für die völlig umgearbeitete 2. Auflage die praktischen Erfahrungen und wissenschaftlichen Erkenntnisse der bedeutungsvollen letzten Jahre Berücksichtigung. Das Werk wird sich auch weiterhin als eine wertvolle Hilfe auf dem Ernährungsgebiete erweisen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

PHOTOZELLEN

ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie

Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit

SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM

INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Buchhandlung d. Kön. Ung. Universitätsdruckerei, Budapest — F. Machado & C.ia, Porto — F. Rouge & C.ie, Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo — G. E. Stechert & Co., New York.

1941 „SCIENTIA" 35 Jahr

Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese

Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)

Leitendes Comite:
G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini - F. Severi
Schriftleiter: **Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: wissenschaftliche Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie, Physiologie, Psychologie, Religionsgeschichte, Anthropologie, Sprachwissenschaften; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtigste physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen;

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in Deutschland, Italien und vielen weiteren Ländern zu besitzen. „Scientia" bringt Originalaufsätze in der Sprache ihrer Antoren. Jedem Heft ist ein Anhang mit der vollständigen italienischen Übersetzung der im Texte in deutscher, spanischer oder englischer Sprache veröffentlichten Aufsätze beigefügt, sowie **Auszüge sämtlicher Aufsätze in drei von jener des Originalartikels abweichenden Sprachen.** *(Verlangen Sie von „Scientia" in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 3 ital. Lire in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.)*

ABONNEMENTSPREIS: RM. 30.—; Ital. Lire 180.—; $ 11.50.
Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Milano (Italien)

Einbanddecken

für den kürzlich abgeschlossenen Band **92/93** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Ultraschall-Geräte

für chemische, biologische, mechanische Wirkungen,
Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen usw.

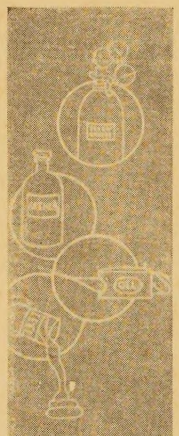
Verlangen Sie Liste 21 PZ 12

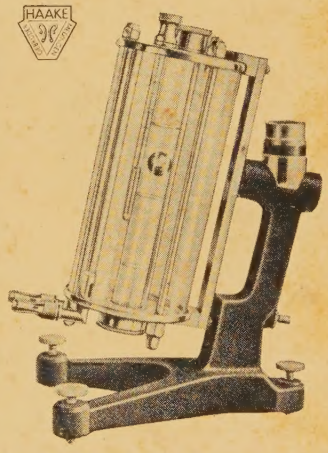
Dr. Steeg & Reuter GmbH · Bad Homburg v d H.

Geräte für
Ultraschall
Piezo-Elektrizität
Elektro-Akustik
Meß-Optik
Kristall-Optik

z. B. auch
Refraktometer zur Erkennung fester und flüssiger Stoffe durch Messung ihrer Lichtbrechung

30



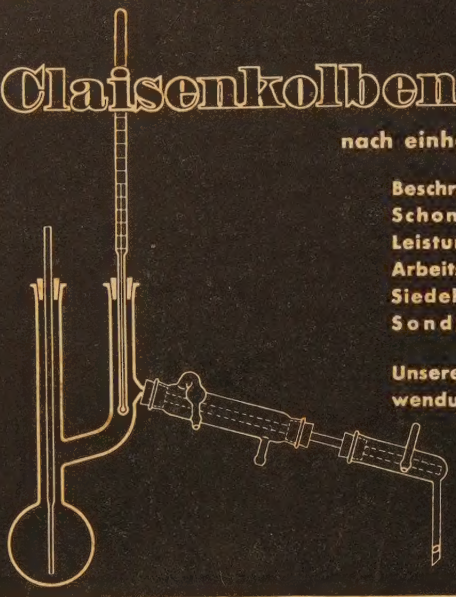


HÖPPLER-
VISKOSIMETER D.R.P.
Der führende
Absolutzähigkeitsmesser
Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

JENA er GLAS

Claisenkolben



nach einheitlichen Gesichtspunkten neu durchkonstruiert:

Beschränkung der Substanzverluste — Kurze Dampfwege — Schonung der Gummistopfen — Lange Hälse — Größere Leistung im Hochvakuum — Weite Kondensationsrohre — Arbeitserleichterung durch passende Kühler, Thermometer, Siedekapillaren — Neue Formen für Normalschliffe — Sonderformen für rasch erstarrende Destillate

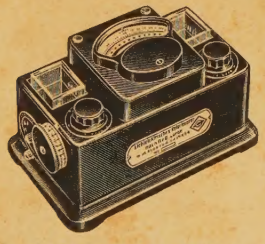
Unsere Druckschrift 6800 ist grundlegend für die richtige Verwendung von Claisenkolben

SCHOTT & GEN. JENA

JENA er GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Bezug durch den Fachhandel

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.—

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88